Holzschnitte
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

DRITTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ERSTER BAND.

PHYSIKALISCHE

UND

THEORETISCHE CHEMIE

VON

H. BUFF, H. KOPP UND F. ZAMMINER,

Professoren an der Universität Giessen.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1857.

LEHRBUCH

DER

PHYSIKALISCHEN UND THEORETISCHEN

CHEMIE

VON

H. BUFF, H. KOPP UND F. ZAMMINER,

Professoren an der Universität Giessen.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 5 7.

IE.

Vorwort.

Die Unterzeichneten haben in dem vorliegenden Werke die Lehren der Physik, soweit sie für die Chemie von besonderer Wichtigkeit sind, der theoretischen und der physikalischen Chemie darzulegen gestrebt. Sie setzten ein Publikum voraus, dem die Grundbegriffe chemischer Vorgänge, Kenntniss der wichtigsten Substanzen und eine Vorstellung von ihrem Verhalten nicht mehr fremd sind. Die Erörterung theoretisch-chemischer Fragen setzt die Kenntniss der Thatsachen — oder vielmehr eine klare Vorstellung derselben, wenn an sie erinnert wird — unbedingt voraus.

Mehr noch als früher sind in der letzten Zeit die Chemie und die Physik in Wechselwirkung getreten. Die Kenntniss von Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften hat sich erweitert; die Bestimmung physikalischer Eigenschaften, die Benutzung physikalischer Apparate in den chemischen Laboratorien hat sich vervielfacht. Die Unterzeichneten glaubten, ausser den physikalischen Eigenschaften und Operationen, die mit chemischen Untersuchungen in die engste Verbindung getreten sind, auch diejenigen Sätze der Physik in weiterem Umfang erörtern zu müssen, auf deren klarem Verständniss eine Einsicht in jene physikalischen Eigenschaften und Operationen beruht.

Professor Buff hat die Abschnitte über Bewegung und Gleichgewicht fester, flüssiger und gasförmiger Körper, über Magnetismus und über Elektricität bearbeitet; Professor Kopp die einleitenden

Capitel, die Abschnitte über Krystallographie und über specifisches Gewicht, die theoretische Chemie, die Abschnitte, welche die Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften specieller erörtern, und den Abschnitt über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen; Professor Zamminer die Abschnitte über Messen und Wägen, die Wärmelehre und die Optik.

H. Buff, H. Kopp, F. Zamminer.

Einleitung.

Körper wird genannt, was einen begrenzten Raum selbständig erfüllt. Ausgedehnt sein, d. h. den Raum nach verschiedenen Richtungen hin erfüllen, und undurchdringlich sein, d. h., dass der erfüllte Raum nicht gleichzeitig noch von einem anderen Körper erfüllt sein könne, sind zwei Eigenschaften, welche allem Körperlichen zukommen.

Ausser diesen allgemeinen Eigenschaften haben die Körper noch besondere, deren Untersuchung einzelne Körper als im Wesentlichen übereinstimmend, andere als ungleichartig betrachten lässt. Die Untersuchung der besonderen Eigenschaften eines Körpers lehrt bald, zwei Classen von Eigenschaften zu unterscheiden. Einige lassen sich erkennen und feststellen, ohne dass die Totalität der besonderen Eigenschaften eines Körpers irgend oder erheblich geändert würde; diese werden physikalische Eigenschaften genannt. Andere lassen sich nur in der Art wahrnehmen, dass dabei Aenderung aller besonderen Eigenschaften hervorgebracht wird, und dann die der Untersuchung ursprünglich unterworfene Substanz gar nicht mehr als solche existirt; diese Eigenschaften werden chemische genannt.

Wir können an einem Stücke metallischen Eisens die Härte, die Festigkeit, das specifische Gewicht, die Ausdehnung, die Einwirkung auf eine Magnetnadel, das Leitungsvermögen für Elektricität und Wärme und viele andere Eigenschaften untersuchen, und die Substanz bleibt immer metallisches Eisen; diese Eigenschaften sind physikalische. Wir können an dem metallischen Eisen die Eigenschaft, sich in Salzsäure zu lösen, oder aus einer Lösung von Kupfervitriol metallisches Kupfer ausfällen, constatiren, aber das Eisen, welches uns diese Eigenschaften zeigt, hört mit der Aeusserung derselben auf, metallisches Eisen zu sein; diese Eigenschaften sind chemische. Wir können an dem Wasser die Ablenkung der Bahn eines auf dasselbe auffallenden Lichtstrahls, das Gefrieren, die Umwandlung in Dampf und das Verdichten des abkühlenden Dampfes zu Wasser constatiren — physikalische Eigenschaften, sofern das Wasser

bei der Erforschung derselben immer Wasser bleibt; aber sobald Wasser als aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt nachgewiesen wird, hört in dem Moment der Nachweisung dieser chemischen Eigenschaft, im Augenblick wo Wasserstoff und Sauerstoff für sich wahrnehmbar gemacht werden, das Wasser auf, als solches zu existiren.

Die Physik umfasst die Erkenntniss der physikalischen, die Chemie die Erkenntniss der chemischen Eigenschaften der Körper. Jeder dieser Wissenschaften ist es Aufgabe, kennen zu lehren, wie die betreffenden Eigenschaften der Körper constatirt werden, das bezüglich Einer Eigenschaft bei vielen Körpern sich gemeinsam Zeigende als ein allgemeiner gültiges Gesetz zu formuliren, und den Zusammenhang, welcher zwischen verschiedenen Eigenschaften statt hat, nachzuweisen. Jede dieser Wissenschaften hat für die in ihr Gebiet einschlagenden Erscheinungen Erklärungen zu geben oder zu erstreben, d. h. den Nachweis, wie das Statthaben einer Erscheinung eine nothwendige Folge davon ist, dass etwas anderes, die Grundlage der Erklärung, stattfindet. Die Grundlage einer Erklärung kann etwas thatsächlich Nachgewiesenes sein, oder eine Voraussetzung. In dem letzteren Falle, wo auf Grund einer Hypothese eine Erklärung versucht wird, ist der Werth der Erklärung und die Wahrscheinlichkeit der Hypothese abhängig davon, in welcher Uebereinstimmung mit dem thatsächlich Nachweisbaren alle Folgerungen aus der Hypothese stehen, und in welchem Umfange sich die Folgen aus der Hypothese thatsächlich prüfen lassen.

Das Aufsuchen des Gemeinsamen, des Gesetzmässigen, in thatsächlich festgestellten Erscheinungen, die Erkenntniss des Zusammenhanges verschiedener Erscheinungen, die Erklärung der Erscheinungen — darin beruht, was man den theoretischen Theil der Naturwissenschaften nennt, im Gegensatz zu der empirischen Erkenntniss. Die empirische Forschung ermittelt stets zur Zeit nur Eine Thatsache; wo mehrere, eine nach der anderen, jede einzelne für sich. Die theoretische Forschung kann nie auf eine vereinzelte Thatsache gehen; sie erstreckt sich stets auf mehrere, entweder bei gleichartigen das Gesetzmässige, Gemeinsame zu suchen, oder bei ungleichartigen festzustellen, wie sie sich gegenseitig bedingen.

Empirisch durch einzelne Beobachtungen und Messungen war festgestellt, in welcher Weise ein Lichtstrahl bei dem Auffallen unter verschiedenen Winkeln auf Glas, auf Wasser u. a. von seiner bisherigen Bahn abgelenkt wird; eine theoretische Erkenntniss begann, als man ersah, dass bei derselben das Licht brechenden Substanz der Sinus des Einfallwinkels zu dem Sinus des Brechungswinkels in einem constanten Verhältnisse steht; die Theorie der Erscheinung wurde weiter ausgebildet, indem man dieses Gesetz als eine nothwendige Folge davon erkannte, wie sich die Schwingungen des Lichtäthers fortpflanzen, wenn sie auf die ebene Grenzfläche zweier Körper treffen, in welchen der Lichtäther ungleiche Beschaffenheit hat.

Empirisch war erkannt, dass Lösungen von kohlensaurem Ammoniak und salpetersaurem Kalk sich unter Bildung von kohlensaurem Kalk und salpetersaurem Ammoniak zersetzen; dass Auflösungen von schwefelsaurem Natron und essigsaurem Baryt sich unter Bildung von schwefelsaurem Baryt und essigsaurem Natron zersetzen. Es war ein Schritt in der theoretischen Erkenntniss, zu finden, dass in solchen Fällen dann vollständige Zersetzung eintreten kann, wenn das eine der aus den vorhandenen Säuren und Basen entstehen könnenden Salze unlöslich ist, und dass die Zersetzung überhaupt mit der Unlöslichkeit eines der möglichen Zersetzungsproducte in Zusammenhang steht.

Bei der Darlegung der Kenntnisse, welche die Physik angehäuft hat, lässt man die theoretische Seite dieser Wissenschaft die Classification des Stoffes bedingen; die einzelnen theoretischen Lehren, das in Beziehung auf einzelne Eigenschaften Erkannte wird hier erörtert, und das von einzelnen Körpern thatsächlich Festgestellte wird für diese Lehren als Beispiel und Beweis mitgetheilt. — In der Chemie ist das in Beziehung auf die einzelnen Substanzen empirisch Festgestellte so umfangreich, und die Theorie in mannigfacher Rücksicht so wenig sicher festgestellt, dass eine zweifache Eintheilung des chemischen Wissens Bedürfniss geworden und geblieben ist. In der allgemeinen oder theoretischen Chemie wird abgehandelt, was an allgemeineren Sätzen erkannt ist und welche theoretischen Ansichten Anerkennung gefunden haben oder Berücksichtigung erheischen; in der speciellen Chemie wird Alles mitgetheilt, was hinsichtlich der einzelnen Substanzen nachgewiesen worden ist.

Die theoretische und die specielle Chemie sind nicht scharf zu trennen; specielle chemische Thatsachen müssen als Beweise und Beispiele für die Sätze der theoretischen Chemie angeführt und erörtert werden; die Sätze der theoretischen Chemie geben umgekehrt oft die Controle für die Richtigkeit einzelner Bestimmungen ab, welche zunächst für die specielle Erkenntniss einer einzelnen Substanz ausgeführt wurden. Einzelne theoretische Sätze sind so mit der speciellen Untersuchung einzelner Körpergruppen verwebt, dass sie jetzt noch besser bei der Betrachtung der letzteren, in der speciellen Chemie, Besprechung finden.

Andererseits ist überhaupt die Betrachtung der physikalischen Eigenschaften von der der chemischen nicht scharf zu trennen, weder in der speciellen, noch in der theoretischen Chemie. Die Angabe der physikalischen Eigenschaften ist fast unerlässlich, wenn überhaupt eine Vorstellung von einem bestimmten Körper, auch nur um seine chemischen Eigenschaften zu beschreiben, gegeben werden soll. Häufig ist ein Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung nachweisbar, und eine genaue Bestimmung der ersteren kann in manchen Fällen eine Controle für die richtige Ermittelung der letzteren abgeben, so dass die Kenntniss der physikalischen

Eigenschaften geradezu als die der chemischen Eigenschaften bestätigend betrachtet werden kann.

Die Erkenntniss der chemischen Eigenschaften bewegt sich wesentlich in zwei Richtungen: Erkenntniss der Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen, und Erkenntniss der Veränderungen in den Zusammensetzungen, wenn die verschiedenen Substanzen auf einander einwirken, d. i. der Reactionen derselben.

In der vorliegenden Schrift sollen die wichtigsten Resultate dargelegt werden, zu denen man in der theoretischen und der sogenannten physikalischen Chemie gekommen ist, welche letztere die Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften umfasst. Wir nehmen hier die Grundlagen für die letztere Erkenntniss auf: die Sätze der Physik, welche für die Chemie besonders wichtig geworden sind, und was zum klaren Verständniss derselben gehört und ihre Anwendung gerade in Rücksicht chemischer Forschungen fördert. Wir haben zu betrachten die allgemeinen Gesetze, welche bezüglich der Zusammensetzung und bezüglich der Reactionen aufgefunden sind; die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Reactionen, auf welche sich wesentlich die chemische Classification und die Ansichten über die innere Constitution der Körper gründen; die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften.

Physikalische Lehren.

Ueber einige allgemeinere Eigenschaften der Körper.

Es wurde bereits S. 1 angeführt, dass allen Körpern wesentlich *Raumerfüllung* und *Undurchdringlichkeit* als nothwendige Eigenschaften zukommen. Es mögen hier noch einige andere allgemeinere Eigenschaften der Körper aufgezählt werden.

Die Art der Raumerfüllung und der Widerstand, welchen ein Körper bezüglich der Aenderung der ihm einmal zukommenden Raumerfüllung darbietet, ist sehr verschieden; man unterscheidet danach die verschiedenen *Aggregatzustände*. Ein fester Körper zeigt eine selbständige Raumerfüllung, nach Grösse und Form derselben, und grösseren Widerstand gegen eine Aenderung derselben durch Zusammendrücken oder Verschieben seiner Theile. Ein tropfbar-flüssiger Körper zeigt noch selbständige Grösse der Raumerfüllung, aber keine selbständige Form, sondern die, welche das ihn enthaltende Gefäss und die auf ihn von aussen wirkenden Anziehungen (die Schwere z. B.) bedingen; er bietet grossen Widerstand gegen eine Aenderung der Grösse der Raumerfüllung (des Volumens) durch Zusammendrücken, gestattet aber leichter eine Aenderung der Form durch Verschieben seiner Theile (zeigt grössere Beweglichkeit der Theile). Ein elastisch-flüssiger Körper hat weder selbständige Grösse noch Form der Raumerfüllung; er erfüllt den ihm dargebotenen Raum stets vollständig und nimmt bei Vergrösserung desselben ein grösseres Volumen an; er bietet gegen Aenderung der Grösse der Raumerfüllung durch Zusammendrücken einen kleineren Widerstand, und gestattet am leichtesten eine Aenderung der Form der Raumerfüllung durch Verschieben seiner Theile (er zeigt die grösste Beweglichkeit der Theile).

Alle Körper zeigen *Schwere*, d. h. sie werden von der Erde an-

gezogen, üben in Folge dessen im Ruhezustande auf ihre Unterlage einen Druck aus, und bewegen sich nach weggenommener Unterlage gegen die Erde hin, wenn nicht etwa gleichzeitig entgegengesetzt wirkende Kräfte diese Bewegung, den Fall der Körper, aufheben. — Allen Körpern kommt die Fähigkeit des Ortswechsels, die Beweglichkeit, zu. Aber nie bewegt sich ein Körper selbstthätig, sondern stets durch den Einfluss einer auf ihn einwirkenden bewegenden Kraft; ebensowenig kann ein in Bewegung gesetzter Körper selbstthätig zur Ruhe kommen, sondern nur durch die Dazwischenkunft einer Kraft oder eines Hindernisses. Man bezeichnet die Unfähigkeit eines Körpers, durch sich selbst seinen Zustand in Hinsicht auf Ruhe und Bewegung zu ändern, als Trägheit.

Bei allen Körpern findet sich, doch in sehr verschiedenen Graden, die Eigenschaft der Zusammendrückbarkeit und der Ausdehnbarkeit, durch Druck oder durch Erkalten, durch Spannung oder durch Erwärmen an Volumen ab- und zuzunehmen. Diese Eigenschaften, aus welchen auf die Möglichkeit der Annäherung und Entfernung der Theile eines Körpers zu schliessen ist, bestätigen, was für viele Körper sich auch directer nachweisen lässt, die Porosität, d. h., dass der von einem Körper eingenommene Raum durch ihn nicht stetig, sondern mit Zwischenräumen erfüllt wird. Hieran schliesst sich die allgemeine Eigenschaft der Theilbarkeit, die so lange eine mechanische ist, als die von einander getrennten Theile noch unter sich und mit dem der Theilung unterworfenen Körper gleichartig zusammengesetzt sind, eine chemische aber, wenn die Theilungsstücke unter sich und in Beziehung auf den der Theilung unterworfenen Körper ungleichartige Zusammensetzung zeigen. Betrachtungen, auf welche wir in diesem Buche (vergl. den Abschnitt über die atomistische Theorie) ausführlicher zurückkommen werden, lassen annehmen, dass die Theilbarkeit der Körper nicht in der Art bis in das Unendliche fortsetzbar gedacht werden könne, dass doch noch die Theilungsstücke, sei es unter sich oder im Vergleich mit dem der Theilung unterworfenen Körper, gleiche Eigenschaften haben; man bezeichnet die Theilchen, welche ohne wesentliche Aenderung der Eigenschaften nicht mehr theilbar sind, kurzweg als kleinste Theilchen, oder als Molekule, oder als Atome.

Krystallographie.

Die äussere Begrenzung eines festen leblosen Körpers kann eine ihm künstlich gegebene oder eine für ihn wesentliche, d. h. mit seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften im Zusammenhange stehende sein. Wenn die wesentliche Form eines Körpers zugleich eine regelmässig (durch ebene, nach bestimmten Symmetriegesetzen geordnete Flächen) begrenzte ist, so sagt man von dem Körper, er sei krystallisirt. Ein Krystall lässt sich somit allgemein definiren als ein fester lebloser Körper mit wesentlicher regelmässiger Begrenzung.

Es ist von Wichtigkeit, das Wesentliche in der Form eines Körpers von dem Unwesentlichen zu unterscheiden; an demselben Stück Substanz können beide Arten von Raumbegrenzung sich zeigen (an einem aus einer Flüssigkeit gebildeten Krystall z. B. wesentlich-regelmässige Raumbegrenzung da, wo er sich in der Flüssigkeit frei ausbilden konnte; unwesentliche oder zufällige, wo er auf der Unterlage aufsitzt). — Das Wesentliche in der Form zeigt sich darin, dass bei gleicher Zusammensetzung der Substanz in der Regel wieder dieselbe Art der Raumbegrenzung (wenn nicht genau dieselbe Form, doch in nächstem Zusammenhang stehende Formen) sich zeigt, und dass häufig bei Einer chemischen Verbindung die Krystallform dieselbe oder eine sehr ähnliche ist, wie bei einer anderen ähnlich zusammengesetzten Verbindung. Es zeigt sich ein Zusammenhang der Form mit den physikalischen Eigenschaften; dass z. B. bei Würfeln von Bleiglanz sich Spaltbarkeit in der Richtung der Würfelflächen durch die ganze Masse hindurch zeigt, weist unbedingt auf einen solchen Zusammenhang hin.

Die Entstehung der Krystalle, der Gegensatz zwischen den krystallinischen Substanzen und denjenigen, welchen eine Begrenzung durch ebene Flächen wesentlich nicht zukommt (den amorphen Substanzen), wird in einem späteren Abschnitte dieses Buches besprochen. Es soll hier nur über die Resultate, zu welchen man bei der Betrachtung der äusseren Begrenzung von Krystallen gekommen ist, Einiges mitgetheilt werden. Ohne einige Kenntniss bezüglich dieses Gegenstandes lassen sich mehrere der wichtigsten Capitel der theoretischen Chemie nicht mit

Klarheit begreifen; nur so viel für diesen Zweck und für das Verständniss einiger wichtigen Lehren der physikalischen Chemie nothwendig ist, mag von der Krystallographie hier dargelegt werden.

Die von der Natur uns dargebotenen und die künstlich dargestellten Krystalle zeigen uns die grösste Mannigfaltigkeit in der Art der äusseren Erscheinung. Als Begrenzungselemente nehmen wir an allen wahr die ebenen Flächen, die Durchschnittslinien je zweier Flächen (die Kanten), die Durchschnittspunkte von drei oder mehr Flächen (die Ecken). Die Zahl und Form der die Krystalle bildenden Flächen, die Ordnung wie gleichgestaltet aussehende Flächen an einander gelagert sind, der Winkel, unter welchem zwei Flächen in ihrer Kante zu einander geneigt sind, die Zahl und Art der Ecken ist höchst verschieden. Tausende von Krystallformen sind beobachtet. In dieses scheinbare Chaos von Beobachtungsmaterial hat die Krystallographie die grösste Ordnung in einfachster Weise gebracht, indem sie vorzugsweise Beachtung den Ausbildungsrichtungen oder Axen schenkte. Man versteht hierunter Linien oder Richtungen durch den Mittelpunkt eines Krystalls so gelegt gedacht, dass die vorhandenen Flächen in Beziehung auf diese Linien oder Richtungen symmetrisch liegen. Ob nun ein Krystall nach verschiedenen Richtungen hin gleichartig ausgebildet ist (an den Enden dieser Richtungen dieselben Begrenzungselemente zeigt) oder nicht, nach wie viel verschiedenen Richtungen er gleichartig ausgebildet ist, welche Winkel die vorzugsweise auftretenden Ausbildungsrichtungen unter sich machen — das sind die Punkte, deren Beachtung die grosse Zahl verschiedener Krystallformen in wenige Classen mit grosser Einfachheit und Bestimmtheit ordnen lässt. — An den in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellten Formen bemerken wir z. B., dass jede derselben nach drei verschiedenen Richtungen, nach oben und unten, nach links und rechts,

Fig. 1.

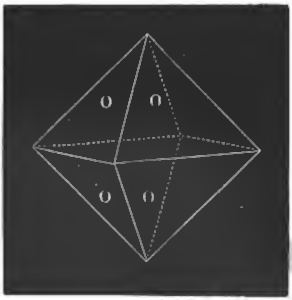
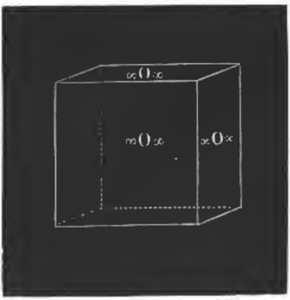


Fig. 2.



nach vorn und hinten, gleichartige Ausbildung (Fig. 1 ganz gleichartige vierflächige Ecken, Fig. 2 gleichartige quadratische Flächen) zeigt und dass diese drei Ausbildungsrichtungen oder Axen rechtwinkelig zu einander stehen. Die in Fig. 3 dargestellte Krystallform zeigt hingegen nach drei zu einander rechtwinkelig stehenden Axen verschiedene Ausbildung, nämlich oben und unten Ecken, vorn und hinten Flächen, links und rechts Kanten; und es ist unmöglich, an ihr nach drei zu ein-

Fig. 3.

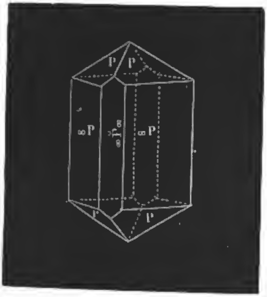
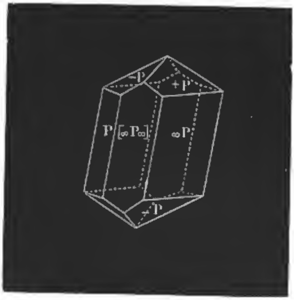


Fig. 4.



ander rechtwinkelig stehenden Axen gleichartige Ausbildung aufzufinden. Endlich zeigt sich bei Vergleichung von Fig. 4 mit der sonst ähnlich gesttateten Form in Fig. 3, dass bei Fig. 4 die Ausbildungsrichtungen nicht mehr sämmtlich rechtwinkelig zu einander stehen; die Ausbildungsrichtung oder Axe von oben nach unten ist schief geneigt zu der von links nach rechts sich erstreckenden. Diese Beispiele genügen, zu zeigen, was man unter verschiedenen Axensystemen versteht. Die Form Fig. 4 gehört in ein anderes System als Fig. 3, und Fig. 1 und 2 gehören wieder einem anderen, und zwar beide dem nämlichen Axensysteme an. In dasselbe Axensystem rechnet man alle diejenigen Krystallformen, welche nach demselben Symmetriegesetz ausgebildet sind, sofern die Symmetrie durch die Zahl der vorzugsweise deutlich hervortretenden Ausbildungsrichtungen oder Axen, durch die Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit derselben und durch die Neigung derselben untereinander charakterisirt wird.

Innerhalb eines und desselben Axensystems können die Krystallformen sehr verschiedenartig aussehen. Krystallformen zweier verschiedener Axensysteme können auf den ersten Blick einander ganz ähnlich erscheinen, Krystallformen desselben Systems ganz unähnlich. Aber die Aufsuchung der Symmetriegesetze, wodurch die Ausbildung bedingt ist, lehrt die Verschiedenheit der ersteren, das Gleichartige in den letzteren Krystallformen kennen. Die Krystallsysteme sind gleichsam die Rassen, innerhalb deren die Individuen die grösste Verschiedenheit in einzelnen Beziehungen zeigen können, und wo zwei Individuen verschiedener Ras-

sen nach Eigenschaften, die für jene allgemeine Eintheilung unwesentlich sind, grosse Aehnlichkeit besitzen können.

Die verschiedenen Krystallsysteme und die in ihnen vorkommenden Krystallformen sollen im Folgenden durchgegangen werden. Wir betrachten hier die sogenannten einfachen Krystallformen, d. h. solche, an welchen sich nur (nach Form und Lage) gleichartige Flächen vorfinden, und nur einige einfachere unter den zahlreichen möglichen Combinationen der ersteren. Unter Combinationen versteht man Krystallformen mit ungleichartigen Flächen. Denkt man sich je eine Art von Flächen bis zum Verschwinden der übrigen vergrössert, so kommt man auf eine einfache Form; führt man dies für jede Art von Flächen aus, die sich an einer Combination vorfinden, so erfährt man, aus welchen einfachen Formen eine Combination zusammengesetzt ist. Denkt man sich z. B. in der Combination Fig. 5 die viereckigen Flächen gehörig vergrössert, so entsteht eine einfache Form wie Fig. 6; denkt

Fig. 5.

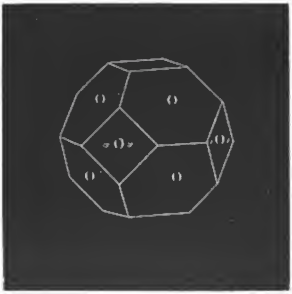
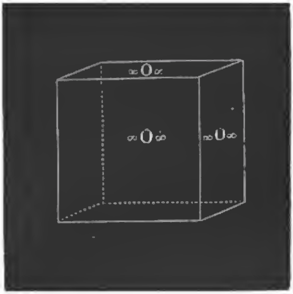
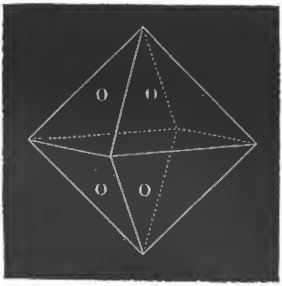


Fig. 6.



man sich die sechseckigen Flächen gehörig vergrössert, so entsteht eine einfache Form wie Fig. 7; die Combination Fig. 5 betrachtet man als aus den einfachen Formen Fig. 6 und 7 zusammengesetzt. Man kann sich die Beziehungen einer Combination zu den daran vorkommenden einfachen Formen leicht vorstellen, wenn man sich mehrere einfache Formen über denselben Mittelpunkt construirt denkt, so dass einzelne Theile der einen über Flächen der anderen hervorragen; als Combination erscheint der Theil des Raumes, welcher in jeder der vorhandenen einfachen Formen enthalten ist. Die Combination Fig. 8 wird

Fig. 7.



in dieser Beziehung durch Fig. 9 erläutert, wo die beiden sie zusammensetzenden Formen (auch wieder Fig. 6 und 7, doch in anderem Grössenverhältniss als bei der Combination Fig. 5) vollständig angedeutet

Fig. 8.

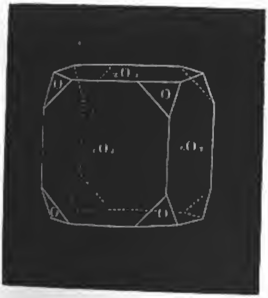
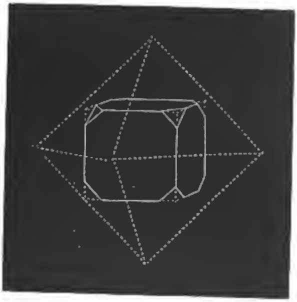


Fig. 9.



sind; als Combination erscheint der Raum so weit, als er in jeder der zusammensetzenden einfachen Formen gemeinsam enthalten ist.

Bei Combinationen zeigt sich in der Regel Symmetrie in den Abänderungen, welche durch die Flächen einer einfachen Form an einer anderen einfachen Form hervorgebracht werden (in der Combination Fig. 8 z. B. sind sämmtliche Ecken des Würfels durch dreieckige Flächen ersetzt). Dies kann nur dann der Fall sein, wenn die in einer Combination zusammen auftretenden einfachen Formen sämmtlich nach demselben Symmetriegesetz ausgebildet sind. Nur solche einfache Formen, welche in dasselbe Krystallsystem gehören, sind unter einander combinationsfähig.

Reguläres System.

Alle Krystallformen, welche hierher gehören, zeigen das Gemeinsame, dass sie nach drei zu einander rechtwinkelig stehenden Richtungen gleichartig ausgebildet sind; sie können so gestellt werden, dass sie oben und unten dieselben Begrenzungselemente zeigen wie links und rechts und wie vorn und hinten. Charakteristisch sind also für die Krystalle des regulären Systems drei gleichartige und zu einander rechtwinkelig stehende Axen, Fig. 10. Man giebt diesen Axen, weil sie gleichartig sind, dasselbe Zeichen *a*. Die Lage einer Fläche gegen die Axen drückt man aus durch Angabe

Fig. 10.



der Abstände vom Mittelpunkte, in welchen eine Fläche die drei Axen schneidet oder bei gehöriger Vergrösserung schneiden würde. Schneidet z. B. eine Fläche die drei Axen gleich weit vom Mittelpunkte, so drückt man das so aus, sie schneide die drei Axen im Verhältniss (der Abstände vom Mittelpunkte) $a : a : a$; erstreckt sich eine Fläche von einem bestimmten Abstand vom Mittelpunkte von Einer Axe aus nach dem zweifachen Abstande auf der zweiten und nach dem vierfachen Abstand auf der dritten Axe hin, so drückt man diese Lage aus durch das Zeichen $a : 2a : 4a$. Diese Zeichen oder die Abkürzungen, die man dafür angenommen hat, repräsentiren zunächst die Lage Einer Fläche; man lässt sie aber auch die ganze einfache Krystallform repräsentiren, welche durch Flächen von dieser Lage, so viel sich deren nur um den Mittelpunkt des Axensystemes herum legen lassen, gebildet wird.

Folgende sind die einfachen Formen, welche sich im regulären System construiren lassen durch Legen von Flächen in verschiedenen Richtungen, und zwar so, dass immer alle Flächen, die man sich nach bestimmten Richtungen gelegt denken kann, auch wirklich an der entstehenden Form zum Vorschein kommen.

Flächen, deren jede die drei Axen in demselben Abstande vom Mittelpunkte schneidet, kann man 8 legen, und diese begrenzen das Octaëder (Achtflächner), Fig. 11, an welchem sich acht gleichseitig-dreieckige Flächen, zwölf gleichartige Kanten (in allen stossen die Flächen unter 109° 28′ zusammen) und sechs gleichartige Ecken (jedes durch vier gleichartige Flächen und durch vier gleichartige Kanten gebildet) befinden. Das Zeichen für die Lage jeder Octaëderfläche und für das ganze Octaëder ist $a : a : a$, abgekürzt O. An den verschiedenen Alaunarten, Kaliumplatinchlorid, Magneteisen u. a. zeigt sich das Octaëder gewöhnlich allein oder vorherrschend.

Fig. 11.

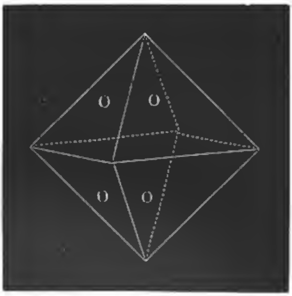
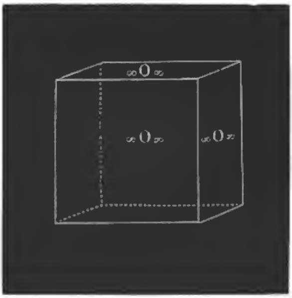


Fig. 12.



Flächen, deren jede Eine Axe in einem gewissen Abstande a vom Mittelpunkte schneidet und mit den beiden anderen Axen parallel geht (das Parallelgehen mit einer Axe drückt man so aus, dass man sagt, die

Fläche schneide die Axe unendlich weit, ∞, vom Mittelpunkte), kann man 6 legen und diese begrenzen den **Würfel** oder das **Hexaëder** (Sechsflächner), Fig. 12, an welchem sechs quadratische Flächen, zwölf gleichartige Kanten (in allen stossen die Flächen unter 90° zusammen) und acht gleichartige Ecken (jedes durch drei gleichartige Flächen und drei gleichartige Kanten gebildet) sich vorfinden. Das Zeichen für die Lage jeder Würfelfläche und für den ganzen Würfel ist $a : \infty a : \infty a$, oder was dasselbe ist $\infty a : a : \infty a$, abgekürzt $\infty O \infty$. Der Würfel ist eine am Chlornatrium, Jodkalium, Bleiglanz und vielen anderen Substanzen oft vorkommende Form.

Flächen, deren jede zwei Axen in demselben Abstande vom Mittelpunkte schneidet und mit der dritten Axe parallel sich erstreckt, lassen sich 12 legen, welche das **Rhomben-Dodecaëder** (Zwölfflächner),

Fig. 13.

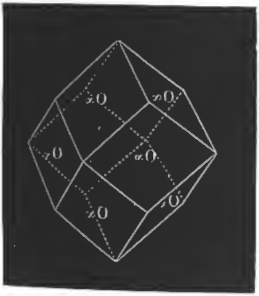


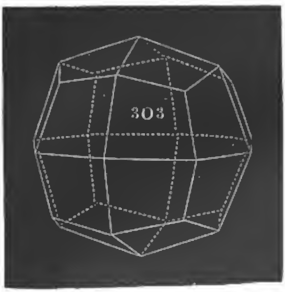
Fig. 13, begrenzen; dieses hat zwölf rhombische Flächen mit ebenen Winkeln von 109°28′ und 70°32′, 24 gleichartige Kanten (in allen stossen die Flächen unter 120° zusammen), sechs vierflächige und acht dreiflächige Eken. Das Zeichen für die Lage jeder Fläche und für das ganze Rhomben-Dodecaëder ist $a : a : \infty a$ oder $\infty a : a : a$, abgekürzt ∞O. Am Granat ist das Rhomben-Dodecaëder die gewöhnlichste Form.

Flächen, deren jede Eine Axe in einem gewissen Abstande vom Mittelpunkte und (hinlänglich vergrössert gedacht) die beiden anderen Axen in dem *m*fach grösseren Abstande schneidet, können 24 um das Axenkreuz gelegt werden. Der Werth von *m* kann verschieden sein; doch kommen nur solche Werthe vor, welche einfache Verhältnisse ausdrücken. In der Natur finden sich For-

Fig. 14.



Fig. 15.



men mit Flächen, welche von a auf der einen Axe sich in der Richtung nach $2a$ auf den beiden anderen Axen erstrecken, und dann noch Formen mit Flächen, deren Richtung $a : 3a : 3a$ ist. Alle diese Formen nennt man Ikositetraëder (Vierundzwanzig-Flächner). Fig. 16 zeigt ein solches mit der Lage der Flächen $a : 2a : 2a$ oder $2a : a : 2a$, abgekürzt 2O2; Fig. 17 ein Ikositetraëder $a : 3a : 3a$ oder $3a : a : 3a$, abgekürzt 3O3; das erstere zeigt sich manchmal am Salmiak, am Leucit u. a.; das letztere seltener am Golde und Silber.

Fig. 16.

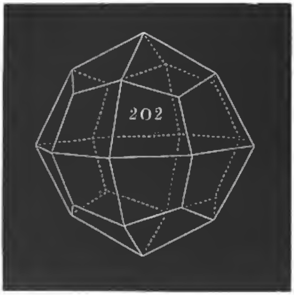
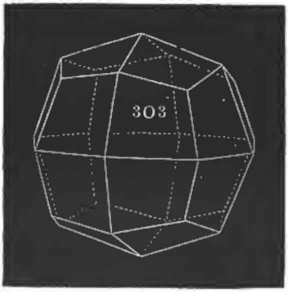
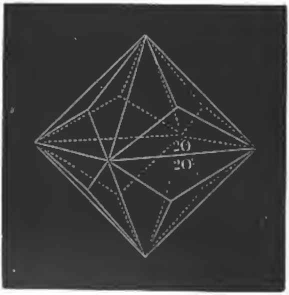


Fig. 17.



Auch von den Flächen, deren jede zwei Axen in demselben Abstande a und (hinlänglich vergrössert) die dritte in dem $m$fach grösseren schneidet, können mehrerlei Formen gebildet werden, je nach dem Werth von m, welcher indess auch stets in einem einfachen Verhältniss grösser als 1 ist (nämlich $^3/_2$, oder 2, oder 3). Die durch Flächen (24 finden um das Axenkreuz herum Platz) von der Lage $a:a:ma$ oder $ma : a : a$, abgekürzt mO, gebildeten Formen haben alle das ungefähre Ansehen, wie Fig. 18, welche beispielsweise die Form $a : a : 2a$ oder 2O darstellt; sie werden Triakis-Octaëder (Dreimal-Achtflächner) oder Pyramiden-Octaëder genannt, und sind an chemischen Producten niemals vorherrschend vorkommend beobachtet, unter den Mineralien hauptsächlich an dem Diamant.

Fig. 18.



Flächen, deren jede von dem Abstande vom Mittelpunkte a auf Einer Axe sich nach dem grösseren Abstande ma auf einer zweiten Axe hin erstreckt und mit der dritten Axe parallel ist, können ebenfalls 24 ge-

legt werden und diese geben ein Tetrakis-Hexaëder (Viermal-Sechsflächner) oder einen Pyramiden-Würfel. Das allgemeine Zeichen

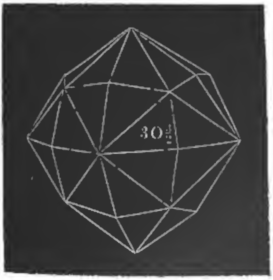
Fig. 19.



dieser Formen ist $a : ma : \infty a$ oder $ma : a : \infty a$, abgekürzt $m O \infty$, und das Aussehen derselben im Allgemeinen, wie Fig. 19 zeigt. Je nach dem verschiedenen Werthe von m (ob es $= {}^3/_2$, oder $= 2$, oder $= 3$ ist) stossen die Flächen unter verschiedenen Winkeln zusammen und tritt die eine Art von Ecken oder die andere stärker hervor; Fig. 19 stellt beispielsweise die Form $a : 2a : \infty a$ oder $2 O \infty$ dar, welche am Gediegen-Golde und am Gediegen-Kupfer beobachtet wurde.

Flächen endlich, deren jede, gehörig vergrössert, die drei Axen wirklich in verschiedenen Abständen vom Mittelpunkte schneidet, oder sich von dem Abstande a auf der Einen Axe nach dem $m$fachen Abstande auf der zweiten und nach dem $n$fachen Abstande auf der dritten Axe hin erstreckt, lassen sich 48 legen. Sie begrenzen dann die als Hexakis-Octaëder (Sechsmal-Achtflächner) bezeichnete Krystallform, deren allgemeines Zeichen $a : na : ma$ oder $na : a : ma$, abgekürzt $n O m$ ist; die Neigungen der Flächen an dieser Form können auch wieder verschieden sein, je nachdem die Werthe von n und vom m verschieden sind. Fig. 20 zeigt beispielsweise $3 O {}^3/_2$ (dessen Flächen sich also in

Fig. 20.



den Richtungen $a : {}^3/_2 a : 3a$ erstrecken); sonst kommen noch $4 O 2$, $4 O {}^4/_3$ u. a., doch fast immer nur untergeordnet in Combinationen vor.

Die im Vorstehenden aufgezählten einfachen Formen des regulären Systems bilden unter einander zahlreiche **Combinationen**, von welchen hier nur einige beispielsweise aufgezählt werden mögen. In Fig. 21, 22 und 23 sind Combinationen von Octaëder und Würfel dargestellt,

Fig. 21.

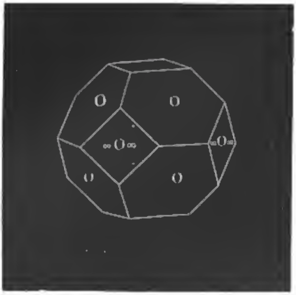
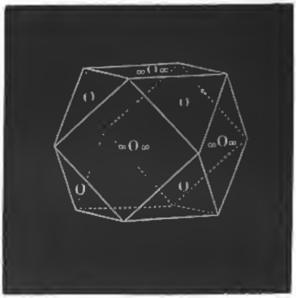


Fig. 22.



wo in Fig. 21 die Octaëderflächen, in Fig. 23 die Würfelflächen vorherrschen, während in Fig. 22 die Flächen der beiden einfachen Formen in gleichem Grade des Vorherrschens, im Gleichgewicht, auftreten. Die Krystallform Fig. 21 zeigt sich gewöhnlich beim Alaun, Fig. 22 am salpetersauren Bleioxyd, Fig. 23 am Bleiglanz. — Fig. 24 zeigt ein Oc-

Fig. 23.

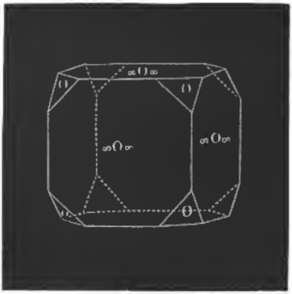
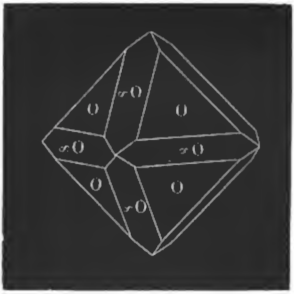


Fig. 24.



taëder, dessen 12 Kanten durch die 12 Flächen des Rhombendodecaëders abgestumpft sind, und Fig. 25 an derselben Combination auch noch Würfelflächen, welche die Octaëderecken abstumpfen; die Combination, Fig. 26 unterscheidet sich von der in Fig. 25 dargestellten nur dadurch, dass die Würfelflächen in Fig. 26 viel vorherrschender sind. Auch diese Formen zeigen sich am Alaun, und zwar die Würfelflächen um so vorherrschender, je mehr Kali zu der Alaunlösung gesetzt war; die Form Fig. 26 ist auch bei dem Bleiglanz sehr gewöhnlich. — Fig. 27 (diese Form kommt manchmal am Alaun, auch am Flussspath vor) zeigt einen

Würfel, dessen zwölf Kanten durch die zwölf Flächen des Rhombendodecaëders abgestumpft sind (und zwar g e r a d e abgestumpft, weil jede Abstum-

Fig. 25.



Fig. 26.

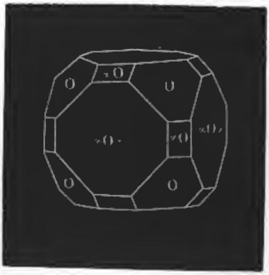


Fig. 27.

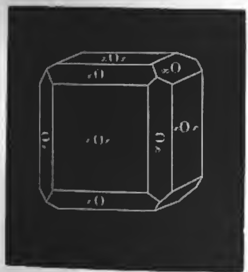
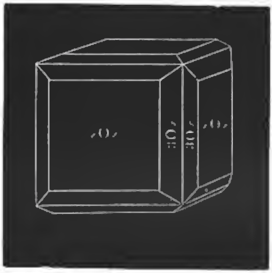
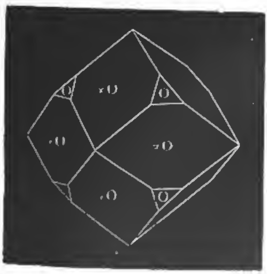


Fig. 28.



pfungsfläche zu den zwei anliegenden Würfelflächen unter demselben Winkel geneigt ist); Fig. 28 (Flussspath) einen Würfel, dessen Kanten durch Flächen des Pyramidenwürfels $3\,O\infty$ zugeschärft sind. — An dem Rhombendodecaëder bringen Flächen des Octaëders Abstumpfung der dreiflächigen Ecken hervor (Magneteisen); diese Form, Fig. 29, unterscheidet

Fig. 29.



sich von der in Fig. 24 dargestellten nur dadurch, dass in Fig. 29 die Dodecaëderflächen, in Fig. 24 die Octaëderflächen vorherrschen. Die 24 Flächen des Ikositetraëders 2O2 stumpfen die 24 Kanten des Rhombendodecaëders, wie in Fig. 30 (Granat), ab. Die Ecken eines Octaëders werden durch die Flächen eines Ikositetraëders vierflächig zu-

Fig. 30.

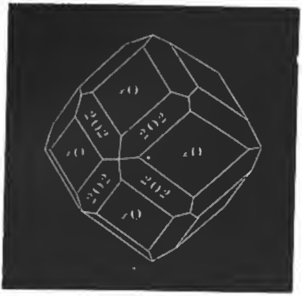


Fig. 31.



gespitzt (die in Fig. 31 dargestellte Combination zeigt sich manchmal am Chromalaun); die Ecken eines Würfels werden durch die Flächen

Fig. 32.

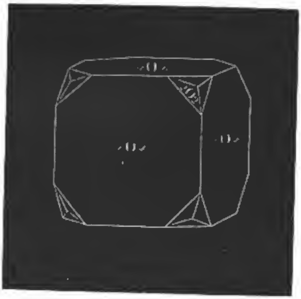
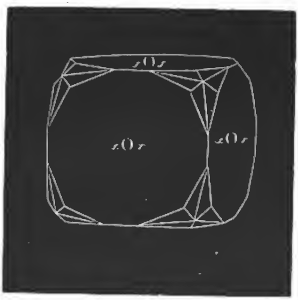


Fig. 33.



eines Ikositetraëders dreiflächig (Fig. 32, Analcim), durch die Flächen eines Hexakis-Octaëders sechsflächig (Fig. 33, Flussspath) zugespitzt.

Quadratisches System.

In das sogenannte quadratische System rechnet man diejenigen Krystalle, welche nach drei zu einander rechtwinkelig stehenden Richtungen ausgebildet sind, doch nur nach zwei derselben gleichartig, nach der dritten aber ungleichartig; sie sind also charakterisirt durch zwei gleichartige und eine ungleichartige Axe, welche alle zu einander recht-

winkelig stehen. Man betrachtet die Krystalle des quadratischen Systems so gestellt (Fig. 34), dass von den beiden gleichartigen Axen a (den sogenannten Nebenaxen) eine sich in der Richtung von links nach rechts, die andere in der Richtung von vorn nach hinten erstreckt, und die ungleichartige Axe c (welche als Hauptaxe bezeichnet wird) von oben nach unten gerichtet ist.

Fig. 34.



Die ungleichartige Axe unterscheidet sich von den gleichartigen hauptsächlich dadurch, dass an den Enden der ersteren sich andere Begrenzungselemente finden, als an den Enden der letzteren; ausserdem aber auch noch in der Länge. Bei jeder quadratisch krystallisirenden Substanz ist das Grundverhältniss der Axen ein anderes; bei dem quadratisch krystallisirten schwefelsauren Nickeloxydul ist z. B. die Hauptaxe 1,888mal so gross, bei dem sauren phosphorsauren Kali nur 0,664mal so gross, als eine Nebenaxe. Man drückt dies so aus: das Normalverhältniss der Axen ist

bei dem schwefelsauren Nickeloxydul: $a : a : c = 1 : 1 : 1{,}888$,
bei dem sauren phosphorsauren Kali: $a : a : c = 1 : 1 : 0{,}664$.

Folgende einfache Formen kommen in dem quadratischen System vor.

Flächen, welche die drei Axen in dem Normalverhältnisse $a : a : c$ schneiden, und deren acht um das Axensystem gelegt werden können, begrenzen eine quadratische Pyramide, die als Grundform bezeichnet wird. Das Zeichen der letzteren ist ausführlich geschrieben $a : a : c$, abgekürzt P. Je nach der relativen Länge der Hauptaxe ist die quadratische Pyramide eine stumpfe (wenn die Hauptaxe kürzer ist als eine Nebenaxe, Fig. 35) oder eine spitze (wenn die Hauptaxe länger ist als eine Nebenaxe, Fig. 36). An jeder sol-

Fig. 35.

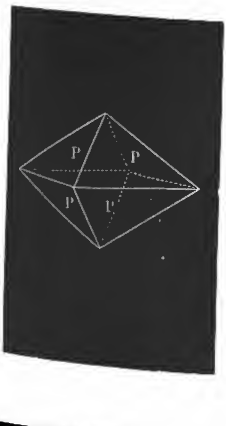
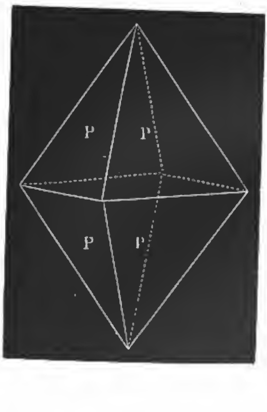


Fig. 36.



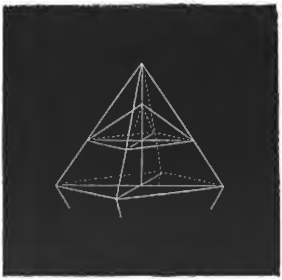
chen quadratischen Pyramide sind acht gleichartige gleichschenkelig-dreieckige Flächen vorhanden; zwei unter sich gleichartige Ecken an den Enden der Hauptaxe (Endecken, oben und unten), die von den vier, unter sich wiederum gleichartigen Ecken an den Enden der Nebenaxen (Seitenecken) verschieden sind; vier gleichartige Seitenkanten, deren jede zwischen zwei Seitenecken liegt, und acht davon verschiedene, aber unter sich gleichartige Endkanten, deren jede zwischen einem Seiteneck und einem Endeck liegt.

An einer und derselben Substanz, oder selbst an einem und demselben Krystall, können aber verschiedene Pyramiden vorkommen; ausser der Grundform $a : a : c$ oder P nämlich auch noch solche, an welchen die Hauptaxe $m$fach grösser oder $m$fach kleiner ist (d. h. im Verhältniss zu der Grösse einer Nebenaxe), als an der als Grundform betrachteten Pyramide. Der Werth m ist ein solcher, welcher ein einfaches Verhältniss ausdrückt; z. B. 3, 2, $^1/_2$, $^2/_3$ u. s. w. Krystalle des schwefelsauren Nickeloxyduls zeigen z. B. häufig die in Fig. 37 dargestellte Form, eine Combination, welche, wie aus Fig. 38 sich deutlich ersehen lässt, aus

Fig. 37.



Fig. 38.



zwei Pyramiden zusammengesetzt ist, deren Hauptaxen verschieden gross sind. In der spitzeren Pyramide, deren Flächen in Fig. 37 vorherrschen und welche als Grundform betrachtet wird, ist die Hauptaxe 1,888mal so gross als eine Nebenaxe; in der stumpferen Pyramide, welche in Fig. 37 als eine Zuspitzung der Endecken der Grundform auftritt, ist die Hauptaxe 0,944mal so gross als eine Nebenaxe. In der letzteren Pyramide ist also die Hauptaxe im Vergleich zu der Länge einer Nebenaxe nur halb so gross als in der Grundform; wird das Axenverhältniss der Grundform durch $a : a : c$ ausgedrückt (in diesem speciellen Fall $a : a : c = 1 : 1 : 1{,}888$), so ist das Axenverhältniss der anderen Pyramide $a : a : {}^1/_2 c$, und der letztere Ausdruck giebt auch das ausführliche krystallographische Zeichen für diese Pyramide ab. Gewöhnlich bezeichnet man abgekürzt die Grundform mit P, eine andere Pyramide mit (im Verhältniss zur Länge einer Nebenaxe) $m$fach

längerer oder $n$fach kürzerer Hauptaxe, als die der Grundform ist, mit mP oder mit nP (man lässt allgemein das Zeichen vor P ausdrücken, wie vielmal grösser oder kleiner in einer zu bezeichnenden Pyramide die Hauptaxe ist, als in der Grundform). Die in der Fig. 37 dargestellten Combination ausser der Grundform P noch auftretende quadratische Pyramide ist nach dem eben Angeführten mit $^1/_2$P zu bezeichnen. Man nennt die Pyramiden mP (wo m grösser oder kleiner als 1) und die Grundform P selbst im Allgemeinen Pyramiden erster Ordnung.

Es kommen noch andere quadratische Pyramiden vor, welche von der Grundform nicht nur meistens durch die relative Grösse der Hauptaxe, sondern ganz wesentlich durch die Richtungen verschieden sind, in welchen sich die Flächen in Bezug auf die Nebenaxen erstrecken.

Fig. 39.



Jede Pyramide erster Ordnung, wie auch die Grundform, schneidet die beiden Nebenaxen in gleichem Abstande vom Mittelpunkte. Es kommen aber auch an Krystallen des quadratischen Systems Combinationen vor, wie z. B. Fig. 39 eine zeigt, wo sich ausser den Flächen der Grundform (P) noch andere (hier mit $P\infty$ bezeichnete) vorfinden, die für sich vergrössert eine einfache Form von der Gestalt und Stellung, wie in Fig. 40, geben. Die Beziehungen dieser einfachen Form zu der Grundform ersieht man leicht aus Fig. 41, wo die letztere in die erstere hineingezeichnet ist. Die Flächen der mit $P\infty$ bezeichne-

Fig. 40.

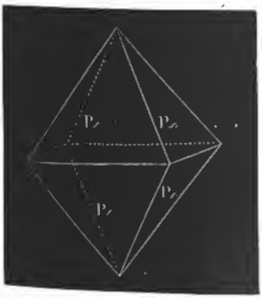
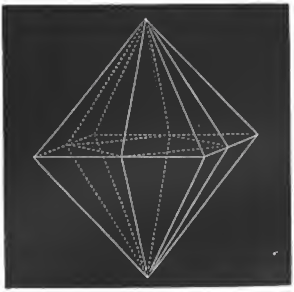


Fig. 41.



ten Form schneiden die eine Nebenaxe und die Hauptaxe in demselben Verhältniss wie die Flächen der Grundform, erstrecken sich aber parallel mit der zweiten Nebenaxe ihr ausführliches Zeichen ist $a : \infty a : c$.

Solche Pyramiden, von deren Flächen jede sich mit Einer Nebenaxe parallel erstreckt, nennt man quadratische **Pyramiden zweiter Ordnung.** Es kommen auch solche vor, welche die Hauptaxe in dem *m*fach grösseren oder kleineren Abstande vom Mittelpunkte schneiden, als es (für gleiche Länge der Nebenaxen) bei der Grundform der Fall ist; man giebt ihnen allgemein das Zeichen $a : \infty a : mc$, abgekürzt $m\text{P}\infty$ (das Zeichen hinter P lässt man ausdrücken, wohin auf der anderen Nebenaxe sich eine von a auf der einen Nebenaxe ausgehende Fläche erstreckt). So können auch vorkommen die Pyramiden zweiter Ordnung $3\,\text{P}\infty$, $2\,\text{P}\infty$, $\frac{1}{2}\text{P}\infty$ u. a. (ausführlichere Bezeichnung: $a : \infty a : 3c$, $a : \infty a : 2c$, $a : \infty a : \frac{1}{2}c$ u. a.).

Ausser diesen verschiedenen Arten von quadratischen Pyramiden sind von einfachen Formen im quadratischen System noch wichtig die quadratischen Prismen und die Endfläche. Die quadratischen Prismen sind ungeschlossene Formen (solche, die selbst bei noch so weit fortgesetzter Vergrösserung der Flächen den Raum nie vollständig begrenzen) mit vier gleichartigen, der Hauptaxe parallel sich erstreckenden und unter Winkeln von 90° zu einander geneigten Flächen. Es ist, den verschiedenen Pyramiden entsprechend, zu unterscheiden das **quadratische Prisma erster Ordnung**, $a : a : \infty c$, abgekürzt ∞P, von dessen Flächen jede die beiden Nebenaxen gleich weit vom Mittelpunkte schneidet, und das **quadratische Prisma zweiter Ordnung**, $a : \infty a : \infty c$, abgekürzt $\infty\text{P}\infty$, von dessen Flächen jede eine Nebenaxe schneidet und sich der anderen parallel erstreckt. Die **Endfläche**, welche oben und unten auftritt und gleichfalls eine ungeschlossene Form ist, schneidet die Hauptaxe und erstreckt sich den beiden Nebenaxen parallel; ihr Zeichen ist $\infty a : \infty a : c$, abgekürzt $o\text{P}$. Die Stellung dieser Prismen und die Lage ihrer Flächen wie auch der Endfläche geht aus Fig. 42 und 43 hervor, deren erstere

Fig. 42.

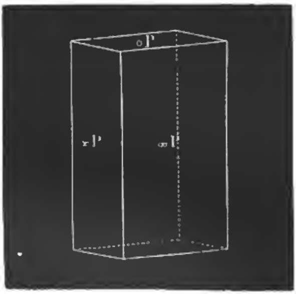
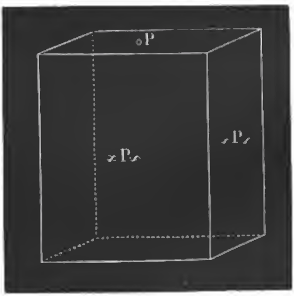


Fig. 43.



das Prisma erster Ordnung und die Endfläche, die letztere das Prisma zweiter Ordnung und die Endfläche in Combination zeigt.

Sonst noch vorkommende einfache Formen des quadratischen Sy-

stems sind die **symmetrisch-achtseitigen Pyramiden**, welche 16 Flächen haben, deren jede sich von a auf einer Nebenaxe nach dem $n$fach (z. B. $^3/_2$fach) grösseren Abstande na auf der anderen Nebenaxe und nach irgend einem Punkte mc auf der Hauptaxe erstreckt (Zeichen: $a : na : mc$, abgekürzt mPn), und die **symmetrisch-achtseitigen Prismen**, deren acht Flächen in Beziehung auf die Nebenaxen ebenso liegen, aber der Hauptaxe sich parallel erstrecken (Zeichen: $a : na : \infty c$, abgekürzt ∞Pn). Diese Formen kommen zu selten vor, als dass wir ihnen hier weitere Beachtung zu schenken brauchten.

Von den Combinationen des quadratischen Systems mögen folgende, als Beispiele für die wichtigsten Fälle, betrachtet werden.

An einem quadratischen Prisma bringt die Endfläche gerade Abstumpfung der Enden hervor (vergl. Fig. 42 und 43), eine Pyramide Zuspitzung der Enden, wo die Pyramidenflächen auf den Prismaflächen aufsitzen, wenn Pyramide und Prisma gleicher Ordnung sind (Fig. 44, saures phosphorsaures Kali, Zircon), auf den Prismenkanten, wenn Pyramide und Prisma entgegengesetzter Ordnung sind (Fig. 45, Zircon,

Fig. 44.

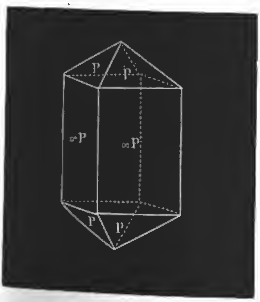
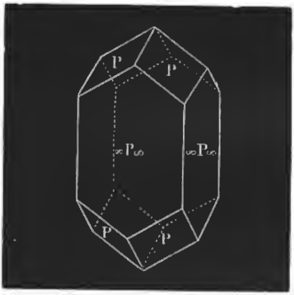


Fig. 45.



Apophyllit). — An einem Prisma bringt das Prisma entgegengesetzter Ordnung Abstumpfung der Kanten hervor; so an $\infty P \infty$ in Fig. 46 das

Fig. 46.

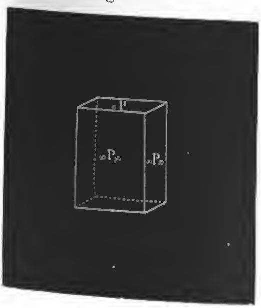
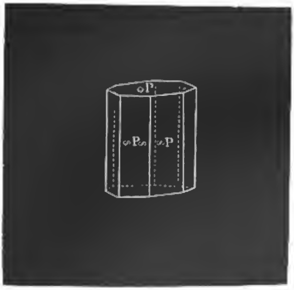


Fig. 47.



Prisma ∞P, wie Fig. 47 (S. 23, essigsaurer Kupferoxyd-Kalk) zeigt. Die Combinationskanten zwischen der Endfläche und einem Prisma

Fig. 48.

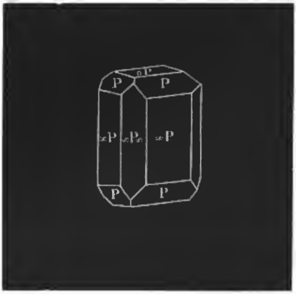
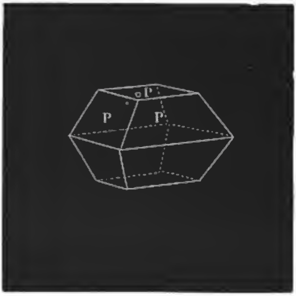


Fig 49.



werden durch Flächen einer Pyramide, die gleicher Ordnung mit dem Prisma ist, abgestumpft (Fig. 48, essigsaurer Kupferoxyd-Kalk).

An einer quadratischen Pyramide bringt die Endfläche Abstumpfung der Endecken hervor (Fig. 49, Ferrocyankalium), das Prisma gleicher Ordnung Abstumpfung der Seitenkanten (Fig. 50, Zinnstein), das Prisma

Fig. 50.

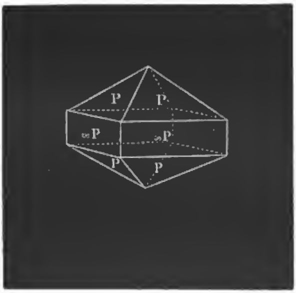
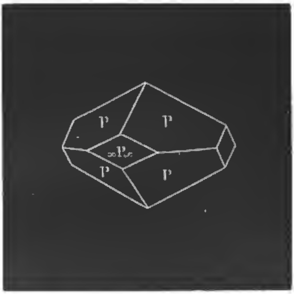


Fig. 51.



entgegengesetzter Ordnung Abstumpfung der Seitenecken (Fig. 51, Honigstein). — Mehrere Pyramiden gleicher Ordnung zeigen ihre Flächen über einander (Fig. 52 und 53, schwefelsaures Nickeloxydul). Bei dem Zusammentreten von Pyramiden entgegengesetzter Ordnung zeigen sich die Flächen der einen an der Stelle der Endkanten oder an den Seitenecken der anderen; Fig. 54 zeigt, für die Form des schwefelsauren Nickeloxyduls, an der Grundform P die Flächen der Pyramide zweiter Ordnung $P\infty$, welche in derselben Richtung liegen, wie die Endkanten von P; Fig. 55 zeigt an einer Grundform P die Seitenecken durch je zwei Flächen ersetzt, welche einer spitzeren Pyramide zweiter Ordnung

(2 P∞) angehören (Anatas). Das Zusammenvorkommen mehrerer Pyramiden verschiedener Ordnung ist auch in Fig. 56 und 57, Formen

Fig. 52.



Fig. 53.

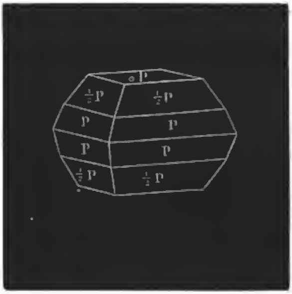


Fig. 54.



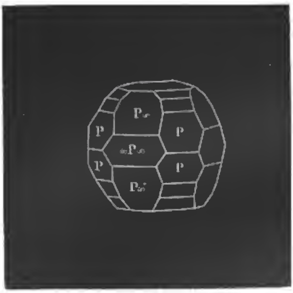
Fig. 55.



Fig. 56.



Fig. 57.

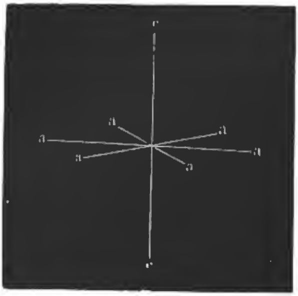


des schwefelsauren Nickeloxyduls, dargestellt; in Fig. 57 sind die unbezeichneten zwischen P und o P liegenden Flächen $^1/_2$ P und $^1/_3$ P.

Hexagonales System.

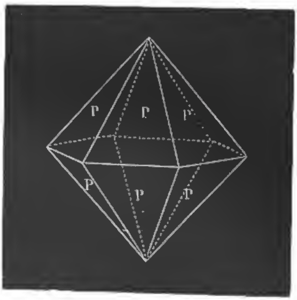
Die Krystalle des hexagonalen Systems zeigen vier charakteristische Ausbildungsrichtungen, Fig. 58, von welchen drei (*a*) in Einer Ebene liegen und unter Winkeln von 60° zu einander geneigt sind, die vierte (*c*) aber zu den drei vorhergehenden rechtwinkelig steht. Die drei gleichartigen Axen *a* nennt man die Nebenaxen, die vierte, in Beziehung auf die vorhergehenden ungleichartige Axe *c* die Hauptaxe. Die Krystalle des hexagonalen Systems haben insofern Aehnlichkeit mit denen des quadratischen Systems, als auch sie nach mehreren in Einer Ebene liegenden Axen gleichartig, nach einer darauf rechtwinkelig stehenden Axe aber ungleichartig ausgebildet sind; bei den quadratischen Krystallen giebt es indessen vier Stellen, wo gleichartige Ausbildung ist (an den vier Enden der zwei gleichartigen Axen), bei den hexagonalen Krystallen sechs (an den sechs Enden der drei gleichartigen Axen). Die einfachen Formen des hexagonalen Systems sind daher denen des quadratischen Systems in gewissem Sinne entsprechend; es giebt auch hier Pyramiden erster und zweiter Ordnung, ein Prisma erster und ein Prisma zweiter Ordnung, und, den symmetrisch-achtseitigen Formen entsprechend, symmetrisch-zwölfseitige Formen.

Fig. 58.



Wie in dem quadratischen Systeme giebt es auch in den hexagonalen für jede darin krystallisirende Form ein besonderes Axenverhältniss; bei dem Quarz z. B. ist die Hauptaxe 1,100 mal so gross, bei dem Beryll 0,498 mal so gross, als eine Nebenaxe. Flächen, welche zwei Nebenaxen in gleichem Abstande vom Mittelpunkte (*a* : *a*) schneiden, mit der dritten Nebenaxe parallel gehen (∞a), und die Hauptaxe in dem (für jede Substanz verschiedenen) relativen Abstande *c* vom Mittelpunkte schneiden, begrenzen die **Grundform**, eine hexagonale Pyramide. Diese kann, je nach der Länge der Hauptaxe, eine stumpfe oder eine spitze sein; Fig. 59 zeigt die Grundform des Quarzes. Das

Fig. 59.

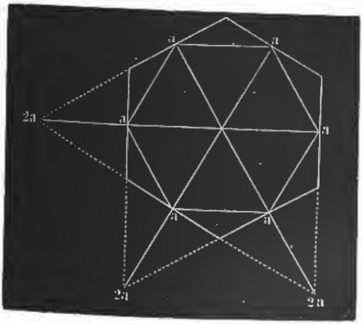


Symbol für die Lage der Flächen an der Grundform und für die Grundform selbst ist $a : a : \infty a : c$, abgekürzt P; an dieser einfachen Krystallform finden sich zwölf gleichschenkelig-dreieckige Flächen, zwei sechsflächige Endecken und sechs vierflächige Seitenecken, sechs gleichartige Seitenkanten (zwischen je zwei Seitenecken) und zwölf unter sich gleichartige Endkanten (jede zwischen einem Seitenecke und einem Endecke liegend).

Wie im quadratischen Systeme, kommen auch an Krystallen des hexagonalen Systems noch andere Pyramiden gleicher Ordnung mit der Grundform vor, die sich von dieser dadurch unterscheiden, dass bei ihnen die Hauptaxe $m$fach grösser oder $m$fach kleiner ist, als bei der Grundform (m bedeutet auch hier wieder einen, ein einfaches Verhältniss ausdrückenden Zahlenwerth, z. B. 3, 2, $^1/_2$, $^1/_3$ u. s. w.). Die hexagonalen Pyramiden erster Ordnung haben, als Ausdruck der Lage ihrer Flächen, das Zeichen $a : a : \infty a : mc$ oder abgekürzt mP (man deutet auch hier durch ein Zeichen vor P an, wie die Hauptaxe im Vergleich mit den Dimensionen der Grundform abgeändert ist).

Die hexagonalen Pyramiden zweiter Ordnung haben Flächen, welche die eine Nebenaxe in einem gewissen Abstande (a) vom Mittelpunkte schneiden, sich nach dem doppelten Abstande ($2a$) auf den beiden anderen Axen hin erstrecken, und die Hauptaxe entweder in dem durch die Normallänge der Hauptaxe c angegebenen Abstande oder in dem $m$fach grösseren oder $m$fach kleineren schneiden. Wie die Flächen einer Pyramide zweiter Ordnung zwischen den Nebenaxen liegen, ersieht man leicht aus Fig. 60, wo das einbeschriebene Sechseck $aaa\ldots$ die Lage der

Fig. 60.



Seitenkanten der Grundform (und allgemein einer Pyramide erster Ordnung), das umbeschriebene Sechseck die Lage der Seitenkanten einer Pyramide zweiter Ordnung veranschaulicht. Das Zeichen der Pyramiden zweiter Ordnung ist im Allgemeinen $a : 2a : 2a : mc$ oder abgekürzt mP2 (hinter P schreibt man, nach welchem Abstande auf einer der

beiden anderen Nebenaxen eine von dem Abstande a auf der einen Nebenaxe ausgehende Fläche sich erstreckt).

Die Lage der Flächen und das Zeichen für das **hexagonale Prisma erster Ordnung**, $a : a : \infty a : \infty c$ oder ∞P, die Lage der Flächen und das Zeichen für das **hexagonale Prisma zweiter Ordnung**, $a : 2a : 2a : \infty c$ oder $\infty P2$, und die Lage und das Zeichen der **Endflächen**, $\infty a : \infty a : \infty a : c$ oder oP, bedürfen nach dem Vorhergehenden keiner weiteren Erörterung.

Die **symmetrisch-zwölfseitigen Formen**, deren Flächen, von dem Abstande a auf einer Nebenaxe ausgehend, sich nach verschiedenen Abständen auf den anderen Axen hin erstrecken, kommen zu selten vor als dass hier bei ihnen zu verweilen wäre. Es giebt auch wieder Pyramiden und Prismen von dieser Art, entsprechend wie in dem quadratischen Systeme (vergl. S. 23).

Bezüglich der Combinationen der eben erörterten einfachen Formen des hexagonalen Systems ist das Meiste dem bei dem quadratischem Systeme Erläuterten so entsprechend, dass ein ausführlicheres Eingehen nicht nöthig ist. Zwei der einfachsten und gewöhnlichsten Combinationen sind in Fig. 61 und 62 dargestellt: eine Combination des Prismas erster

Fig. 61.

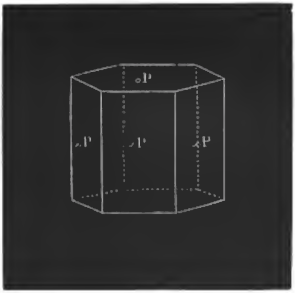
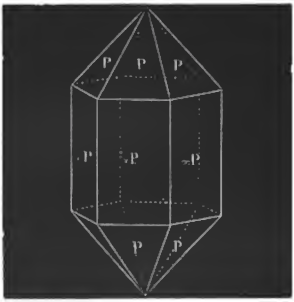


Fig. 62.



Ordnung mit der Endfläche (Beryll), und eine Combination des Prismas erster Ordnung mit der Grundform (Quarz) oder überhaupt einer Pyramide gleicher Ordnung.

Rhombisches System.

Die Krystalle des rhombischen Systems sind, wie die des regulären und die des quadratischen Systems, nach drei zu einander rechtwinkelig stehenden Richtungen ausgebildet, aber nach jeder dieser Richtungen

anders. Charakteristisch sind also für die Formen des rhombischen Systems drei zu einander rechtwinkelig stehende, aber sämmtlich ungleichartige Axen (Fig. 63); unter ihnen wird die Axe, in deren Richtung die Krystalle einer Substanz im Allgemeinen vorzugsweise ausgebildet sind, senkrecht gestellt und als **Hauptaxe** (c) bezeichnet; von den beiden anderen Axen (Nebenaxen) nennt man die kürzere (a, hier immer in der Richtung von links nach rechts gestellt) die **Brachydiagonale**, die längere (b, hier immer in der Richtung von vorn nach hinten gestellt) die **Makrodiagonale**. Diese drei Axen sind ungleich gross, und für jede einzelne im rhombischen System krystallisirende Substanz ist durch besondere Messungen und Berechnungen zu ermitteln, wie das Grössenverhältniss der Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe, $a : b : c$, ist. An dem Schwefel ist es z. B. wie 0,811 : 1 : 1,898, an dem salpetersauren Kali 0,589 : 1 : 0,701.

Fig. 63.

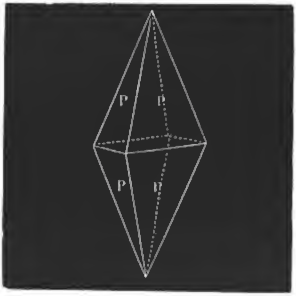


In den Krystallen des quadratischen und in denen des hexagonalen Systems ist die Hauptaxe so ausgezeichnet, dass ihre Feststellung keinem Bedenken unterliegt; bei diesen Krystallen ist die Hauptaxe eine Ausbildungsrichtung, an deren Enden sich Begrenzungselemente vorfinden, welche sonst nicht wieder an dem Krystall vorkommen, und sie ist auch die einzige Ausbildungsrichtung dieser Art. Man nennt eine Axe oder Ausbildungsrichtung, die in einer Krystallform ihres Gleichen nicht hat, eine einzelne Axe. Die Krystalle des regulären Systems haben gar keine einzelne Axe, sondern an jedem Krystall dieses Systems lassen sich für jede Ausbildungsrichtung noch andere ganz gleichartige auffinden. Bei den Krystallen des quadratischen und des hexagonalen Systems giebt es nur Eine einzelne Axe, die Hauptaxe; bei den Krystallen des rhombischen Systems und der folgenden Systeme giebt es aber mehrere einzelne Axen oder Ausbildungsrichtungen, die in dem Krystall einzig in ihrer Art sind. Bei den rhombischen Krystallen ist z. B. die Makrodiagonale ebensowohl eine einzelne Axe, wie die Brachydiagonale, und diese ebensowohl wie die Hauptaxe. Es ist bei den Krystallen des quadratischen und des hexagonalen Systems die Hauptaxe von der Natur selbst angedeutet, bei denen des rhombischen Systems und der folgenden Systeme aber ist sie conventionell, sofern unter den verschiedenen einzelnen Axen eigentlich jede mit demselben Rechte (doch nicht immer mit derselben Zweckmässigkeit für die möglichst klare Veranschaulichung der an derselben Substanz auftretenden Krystallformen) als Hauptaxe genommen werden kann. Die möglichen Formen des rhombischen Systems ergeben

sich nun leicht, wenn man bedenkt, dass an diesen Krystallen jede Axe solche Veränderungen erfahren kann, wie sie bei den quadratischen Krystallen die Hauptaxe zeigte.

Es sei für eine Substanz das Grössenverhältniss der Axen $a : b : c$ festgestellt, und a als Brachydiagonale, b als Makrodiagonale, c als Hauptaxe betrachtet; wir wollen dieses Grössenverhältniss als Normalverhältniss (für jede rhombisch-krystallisirende Substanz ist dieses ein anderes) bezeichnen. Flächen, welche die drei Axen in diesem Normalverhältnisse schneiden, begrenzen die Grundform, $a : b : c$ oder abgekürzt P, eine rhombische Pyramide (Fig. 64, Grundform des Schwefels), mit acht gleichartigen ungleichseitig-dreieckigen Flächen, mit sechs Ecken und zwölf Kanten; von den sechs Ecken sind immer nur je zwei sich gegenüberliegende gleichartig; von den zwölf Kanten sind immer nur je vier in Einer Ebene liegende gleichartig, und zwar unterscheidet man die in der Ebene der Nebenaxen liegenden Seitenkanten von den zwischen der Brachydiagonale und der Hauptaxe liegenden brachydiagonalen Endkanten und den zwischen der Makrodiagonale und der Hauptaxe liegenden makrodiagonalen Endkanten.

Fig. 64.



Ausser der Grundform können an einer rhombisch krystallisirenden Substanz noch viele andere secundäre rhombische Pyramiden vorkommen, deren Flächen die Axen in abgeänderten Verhältnissen schneiden; für die abgekürzte Bezeichnung dieser und der folgenden Formen ist zu beachten, dass man vor P angiebt, in welchem Verhältniss die Hauptaxe, hinter P aber angiebt, ob und in welchem Verhältniss eine Nebenaxe abgeändert ist, und dass man durch das Zeichen ⌣ oder — über P ausdrückt, ob die Veränderungszahl hinter P sich auf die Brachydiagonale oder auf die Makrodiagonale bezieht; die Veränderungszahlen drücken, wie in dem vorhergehenden Systeme, immer einfache Verhältnisse aus. (Das Zeichen $3\breve{P}2$ würde z. B. eine Form mit Flächen bedeuten, deren jede von der Distanz b auf der Makrodiagonale ausgehend die Hauptaxe in der Distanz $3c$ und die Brachydiagonale in der Distanz $2a$ vom Mittelpunkte schneidet; es wird hierbei stets die Kenntniss einer Grundform und des für sie geltenden Normalverhältnisses $a : b : c$ vorausgesetzt.) Es giebt nun ausser der Grundform noch Pyramiden, die sich von der ersteren dadurch unterscheiden, dass die Hauptaxe $m$mal grösser oder kleiner ist: $a : b : mc$ oder mP; Pyramiden, die im Vergleich zu der Grundform eine $n$fach grössere oder kleinere Brachydiagonale haben: $na : b : c$ oder $\breve{P}n$; Pyramiden, die im Vergleich zu

der Grundform eine $n$fach grössere oder kleinere Makrodiagonale haben: $a : nb : c$ oder $\bar{P}n$. Und von den Pyramiden der beiden letzteren Arten lassen sich noch andere durch Veränderung der Hauptaxe auf das $m$fache ableiten: $na : b : mc$ oder $m\breve{P}n$, und $a : nb : mc$ oder $m\bar{P}n$.

In der Richtung jeder Axe können prismatische Formen sich erstrecken, welche alle ungeschlossene Formen mit vier gleichartigen Flächen sind, deren jede zwei Axen schneidet und sich der dritten Axe parallel erstreckt. Man nennt gewöhnlich nur die sich der Hauptaxe parallel erstreckenden Formen der Art **Prismen**, die sich einer Nebenaxe parallel erstreckenden aber **Domen**. Von der Grundform aus leiten sich zunächst ab das Prisma $a : b : \infty c$ oder ∞P, das brachydiagonale Doma $\infty a : b : c$ oder $\breve{P}\infty$, das makrodiagonale Doma $a : \infty b : c$ oder $\bar{P}\infty$. Bei jeder dieser drei Formen werden noch zwei Axen in dem Normalverhältnisse der Grundform geschnitten, aber es kommen auch solche vor, welche, sich einer Axe parallel erstreckend, die beiden anderen Axen in einem anderen Verhältnisse als das der Grundform schneiden, z. B. Prismen, welche die Brachydiagonale in dem $n$fach vergrösserten Abstande ($na : b : \infty c$ oder $\infty\breve{P}n$), oder die Makrodiagonale in dem $n$fach vergrösserten Abstande schneiden ($a : nb : \infty c$ oder $\infty\bar{P}n$), und Domen, welche die Hauptaxe in dem um das $m$fache abgeänderten Abstande schneiden ($\infty a : b : mc$ oder $m\breve{P}\infty$ und $a : \infty b : mc$ oder $m\bar{P}\infty$).

Endlich zeigen sich noch **Endflächen**, deren jede sich mit zwei Axen parallel erstreckt: die basischen Endflächen parallel mit den beiden Nebenaxen ($\infty a : \infty b : c$ oder oP), die brachydiagonalen Endflächen parallel mit der Brachydiagonale und der Hauptaxe ($\infty a : b : \infty c$ oder $\infty\breve{P}\infty$) und die makrodiagonalen Endflächen parallel mit der Hauptaxe und der Makrodiagonale ($a : \infty b : \infty c$ oder $\infty\bar{P}\infty$).

Fig. 65.



Aus diesen einfachen Formen — Pyramiden, Prismen und Domen, und Endflächen — setzen sich zahlreiche Combinationen des rhombischen Systems zusammen, deren einige beispielsweise hier erörtert werden mögen. An der Grundform P bringt eine stumpfere Pyramide mP Zuspitzungen der Endecken hervor (so $\frac{1}{3}P$ in Fig. 65, Schwefel), das Prisma ∞P Abstumpfungen der Seitenkanten, das Doma $\bar{P}\infty$ Abstumpfungen der makrodiagona-

len Endkanten (Fig. 66, Schwefel), das Doma $\bar{P}\infty$ Abstumpfungen der brachydiagonalen Endkanten, die basischen Endflächen oP Abstumpfungen der Endecken, die brachydiagonalen Endflächen $\infty\breve{P}\infty$ Abstumpfungen der an den Enden der Makrodiagonale liegenden Seitenecken, und die makrodiagonalen Endflächen $\infty\bar{P}\infty$ Abstumpfungen der an den Enden der Brachydiagonale liegenden Seitenecken. — An dem Prisma ∞P bringt die Grundform P eine Zuspitzung der Enden hervor (Fig. 67, schwefel-

Fig. 66.

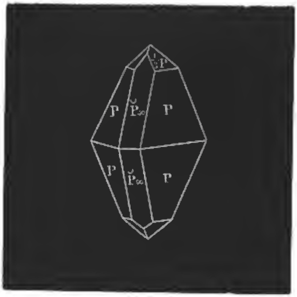
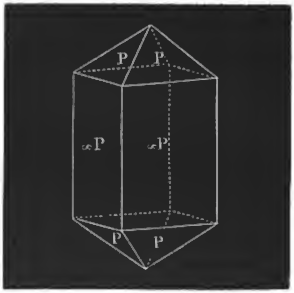


Fig. 67.



saures Zinkoxyd), die brachydiagonalen Endflächen $\infty\breve{P}\infty$ eine Abstumpfung der an den Enden der Makrodiagonale liegenden (schärferen) Prismakanten (Fig. 68, schwefelsaures Zinkoxyd), die makrodiagonalen Endflächen eine Abstumpfung der an den Enden der Brachydiagonale liegenden (stumpferen) Prismakanten (Fig. 69, schwefelsaures Zinkoxyd).

Fig. 68.

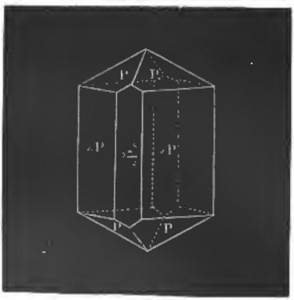
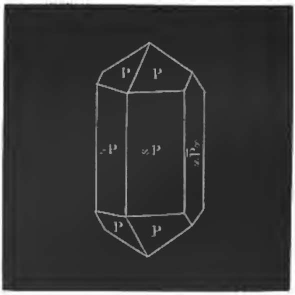


Fig. 69.



An dem Prisma ∞P bewirkt das Auftreten eines brachydiagonalen oder eines makrodiagonalen Domas Zuschärfung der Enden, und zwar sind im ersteren Falle die zuschärfenden Domaflächen auf den an den Enden der Makrodiagonale liegenden (schärferen) Prismakanten aufgesetzt

(Fig. 70, saurer äpfelsaurer Kalk), im letzteren Falle auf den an den Enden der Brachydiagonale liegenden (stumpferen) Prismakanten (Fig. 71, ameisensaurer Baryt). — Zwei Arten von Endflächen können vorherrschen und eine gleichsam prismatische Form bilden, an welcher die Flächen unter rechten Winkeln zu einander geneigt sind; doch sind hier

Fig. 70.

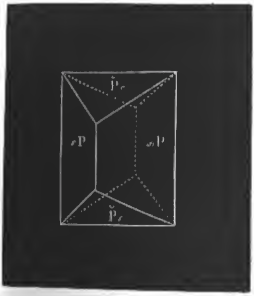
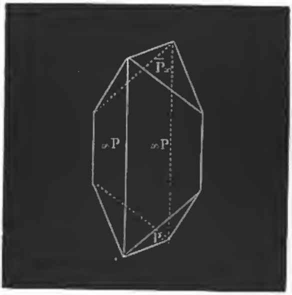


Fig. 71.



immer nur zwei sich parallele Flächen gleichartig (Fig. 72 zeigt eine solche Combination der beiden sich in der Richtung der Hauptaxe erstreckenden Endflächen mit der Grundform; salpetersaures Uranoxyd). — An dem Prisma ∞P bewirkt ein Prisma mit relativ grösserer Brachydiagonale Zuschärfung der an den Enden der Makrodiagonale liegenden (schärferen) Prismakanten (Fig. 73, Topas). Ein secundäres Prisma

Fig. 72.

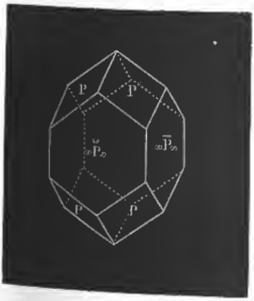
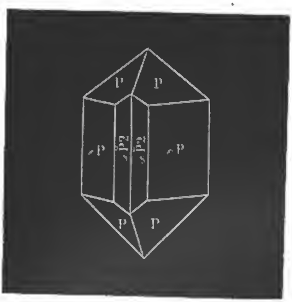


Fig. 73.



(dessen Flächen die Nebenaxen in einem anderen Verhältnisse schneiden, als das der Grundform ist) kann auch vorherrschen; ist an ihm die Brachydiagonale vergrössert, so kann es an den Enden der letzteren die schärferen Kanten haben, während bei ∞P die schärferen Kanten an der Makrodiagonale, die stumpferen an der Brachydiagonale liegen, wie auch an der Grundform P die schärferen Endkanten nach der Makrodiago-

nale, die stumpferen nach der Brachydiagonale gehen. Die Figuren 74 bis 79, welche die wichtigsten Formen des schwefelsauren Kalis darstellen, geben Beispiele für das vorherrschende Auftreten des secundären Prismas $\infty\breve{P}2$ ab; sie zeigen zugleich, wie einzelne Formen des rhombischen Systems hexagonalen Formen gleichen (wenn man in Fig. 74 und 75 sich die Krystalle so gedreht denkt, dass die hier von links nach rechts gehende Richtung von oben nach unten geht), während andere Formen derselben Substanz unverkennbar den Charakter des rhombischen Krystallsystems zeigen.

Fig. 74.

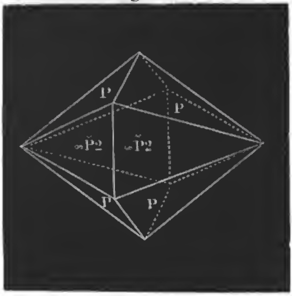


Fig. 75.

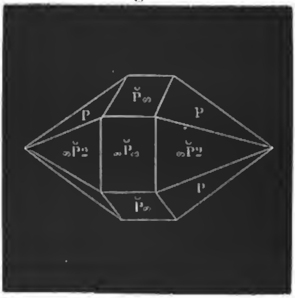


Fig. 76.

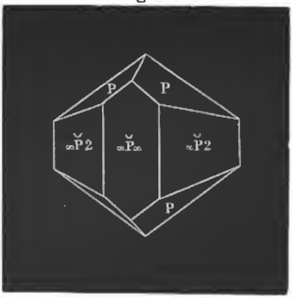


Fig. 77.

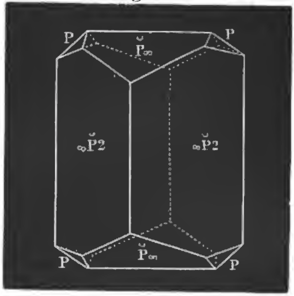


Fig. 78.

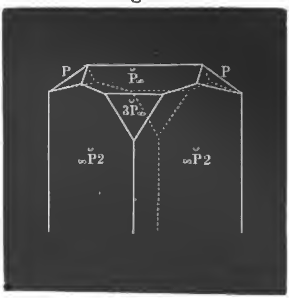
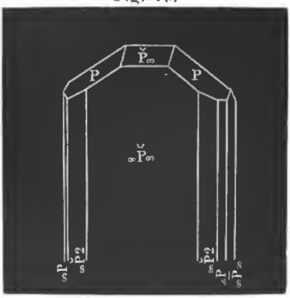


Fig. 79.



Monoklinometrisches System.

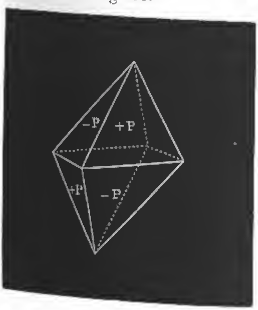
Krystalle des monoklinometrischen (einfach-schiefwinkeligen) Systems nennt man solche, welche nach drei Richtungen ungleichartig ausgebildet sind, und an welchen zwei dieser Ausbildungsrichtungen schief zu einander stehen. Diese Krystalle haben somit drei ungleichartige Axen, wie die rhombischen Krystalle; aber während die Axen bei den letzteren alle rechtwinkelig zu einander stehen, bilden bei den monoklinometrischen Krystallen die Axen zweimal rechte, einmal schiefe Winkel

Fig. 80.



(Fig. 80; *aa* steht zu *bb* rechtwinkelig, *aa* steht zu *cc* rechtwinkelig, *cc* steht zu *bb* schiefwinkelig). Meistens sind die monoklinometrischen Krystalle vorzugsweise in der Richtung einer von den beiden zu einander schief geneigten Axen ausgebildet, und eine von diesen nimmt man deshalb als Hauptaxe an. Wir denken uns hier die Krystalle immer so gestellt, dass die Hauptaxe *cc* sich von oben rechts nach unten links, die andere unter den beiden schief geneigten Axen (die Klinodiagonale *bb*) horizontal von links nach rechts, die zu den beiden vorhergehenden Axen rechtwinkelig stehende Axe (die Orthodiagonale *aa*) horizontal von vorn nach hinten gerichtet sei. Für jede in dem monoklinometrischen Systeme krystallisirende Substanz gilt ein besonderes Grössenverhältniss dieser drei Axen, und eine besondere (hier, auf der Seite des spitzeren Winkels, immer mit L bezeichnete) schiefe Neigung der Hauptaxe zur Klinodiagonale; bei dem schwefelsauren Eisenoxydul ist z. B. $a : b : c = 0{,}8476 : 1 : 1{,}267$ und $L = 75^0 40'$, bei dem Gyps ist $a : b : c = 1{,}445 : 1 : 0{,}5975$ und $L = 81^0 26'$.

Fig. 81.



Die Grundform P, die durch Flächen begrenzt wird, welche die drei Axen in dem für die betreffende Substanz gültigen Normalverhältnisse $a : b : c$ schneiden (Fig. 81), hat acht ungleichseitig-dreieckige Flächen, welche aber nicht mehr alle gleichartig sind. Die vier Flächen, von welchen zwei gegenüber dem oberen und zwei gegenüber dem unteren spitzeren Winkel zwi-

schen b und c liegen, sind unter sich gleichartig, aber verschieden von den vier Flächen, von welchen zwei gegenüber dem oberen und zwei gegenüber dem unteren stumpferen Winkel zwischen der Klinodiagonale b und der Hauptaxe c liegen; man bezeichnet die ersteren mit $+$ P, die letzteren mit — P, und eine dieser beiden Arten Flächen tritt, als Hemipyramide (Hälfte einer Pyramide) in Combinationen ganz unabhängig von der anderen Art Flächen oder der entgegengesetzten Hemipyramide auf. Von den sechs Ecken der Grundform sind je zwei sich gegenüberliegende gleichartig. Von den zwölf Kanten der Grundform sind die vier zwischen der Orthodiagonale und der Klinodiagonale liegenden gleichartig; die vier zwischen der Orthodiagonale und der Hauptaxe liegenden sind auch unter sich gleichartig; aber von den vier zwischen der Klinodiagonale und der Hauptaxe liegenden sind nur je zwei sich parallele gleichartig.

In ganz entsprechender Weise, wie in dem rhombischen System durch Veränderung der Grösse jeder Axe andere Formen abgeleitet wurden, ist dieses auch für das monoklinometrische System zulässig. Zum Zweck der abgekürzten Bezeichnung schreibt man auch hier vor P, in welchem Verhältnisse die Hauptaxe, hinter P, in welchem Verhältnisse eine der Nebenaxen in einer secundären Form, im Vergleiche zu dem Normalverhältnisse der Axen in der Grundform, abgeändert ist, und ob die hinter P geschriebene Abänderungszahl sich auf die Klinodiagonale oder auf die Orthodiagonale bezieht, drückt man dadurch aus, dass man im ersteren Falle die ganze Bezeichnungsformel in Klammern einschliesst, im letzteren Falle aber nicht.

Es genügt nach dem bei dem rhomischen Systeme Erörterten, hier anzuführen, dass von secundären monoklinometrischen Pyramiden vorkommen können: Pyramiden mP (mit der Lage der Flächen $a : b : mc$), Pn (mit der Lage der Flächen $na : b : c$), [Pn] (mit der Lage der Flächen $a : nb : c$), mPn (mit der Lage der Flächen $na : b : mc$) und [mPn] (mit der Lage der Flächen $a : nb : mc$). Jede dieser Pyramiden zerfällt, wie die Grundform, in zwei bezüglich des Auftretens in Combinationen ganz unabhängige Hemipyramiden; jede Hemipyramide zeigt vier gleichartige Flächen, die in zwei Flächenpaaren (einem oberen und einem unteren) auftreten; bei den $+$ Hemipyramiden liegt jedes Flächenpaar gegenüber einem der spitzeren, bei den — Hemipyramiden jedes Flächenpaar gegenüber einem der stumpferen Winkel zwischen der Hauptaxe und der Klinodiagonale.

Prismen und Domen sind auch hier Formen, von deren Flächen jede zwei Axen schneidet und der dritten Axe parallel sich erstreckt. In der Richtung der Hauptaxe erstrecken sich das Prisma $a : b : \infty c$ oder ∞P und secundäre Prismen $na : b : \infty c$ oder ∞Pn und $a : nb : \infty c$ oder [∞Pn]; in der Richtung der Klinodiagonale erstrecken sich klinodiagonale Domen $a : \infty b : c$ oder [P∞] und $a : \infty b : mc$ oder [mP∞]; in der Richtung der Orthodiagonale erstrecken sich orthodiagonale Domen $\infty a : b : c$ oder P∞ und $\infty a : b : mc$ oder mP∞. Von den Prismen

und den klinodiagonalen Domen zeigt jedes vier gleichartige Flächen; von den vier Flächen eines orthodiagonalen Domas aber sind nur je zwei sich parallele gleichartig, und die, als + Hemidoma bezeichneten, gegenüber den spitzeren Winkeln des Axensystems liegenden zwei Flächen sind bezüglich des Auftretens in Combinationen ganz unabhängig von den, als — Hemidoma bezeichneten, gegenüber den stumpferen Winkeln des Axensystems liegenden Flächen.

Endflächen kommen auch hier dreierlei Arten vor; jede Art hat zwei Flächen, deren jede zwei Axen parallel liegt und die dritte Axe schneidet. Die basischen Endflächen oP haben die Lage $\infty a : \infty b : c$, die klinodiagonalen Endflächen [∞P∞] haben die Lage $a : \infty b : \infty c$, die orthodiagonalen Endflächen ∞P∞ haben die Lage $\infty a : b : \infty c$.

Alle in das monoklinometrische System gehörigen Krystalle sind, wenn rundum ausgebildet, Combinationen, denn es giebt hier keine Form mit gleichartigen Flächen, welche den Raum ringsum begrenzen könnte. Die monoklinometrischen Pyramiden selbst sind Combinationen der entgegengesetzten (+ und —) Hemipyramiden. Häufig herrschen an den Combinationen die Flächen des Prismas vor; zur Erläuterung des Charakters monoklinometrischer Combinationen mögen folgende Beispiele erörtert werden.

An einem monoklinometrischen Prisma ∞P bilden die basischen Endflächen schiefe Abstumpfungen der Enden (Fig. 82 zeigt diese Combination mit den eingezeichneten Axen), so dass jede Endfläche in der Richtung der Klinodiagonale schiefwinkelig, in der Richtung der Orthodiagonale rechtwinkelig zur Hauptaxe steht. Die klinodiagonalen End-

Fig. 82.

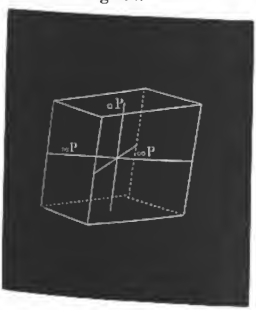
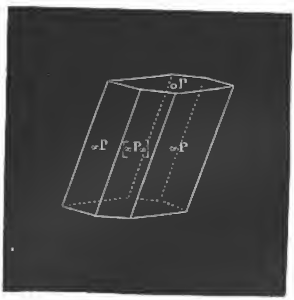


Fig. 83.



flächen stumpfen die an den Enden der Othodiagonale liegenden Prismakanten ab (Fig. 83, essigsaures Natron), die orthodiagonalen End-

flächen die an den Enden der Klinodiagonale liegenden Prismakanten (Fig. 84, Zucker).

Fig. 84.

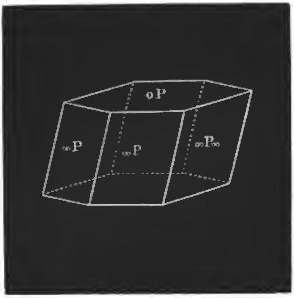
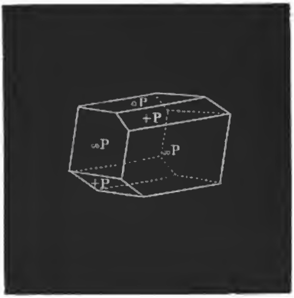


Fig. 85.



Die schärferen Combinationskanten zwischen oP und ∞P werden abgestumpft durch die + Flächen einer Pyramide (Fig. 85, ameisensaures

Fig. 86.

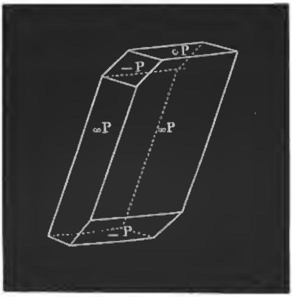


Fig. 87.

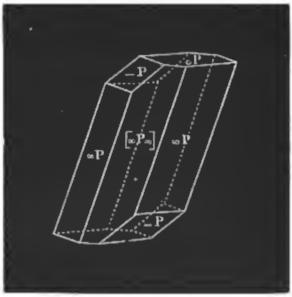
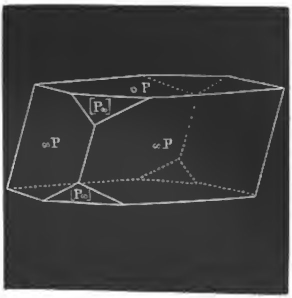


Fig. 88.



Kupferoxyd), die stumpferen durch die — Flächen einer Pyramide (Fig. 86 und 87, essigsaures Natron). — Die vier durch oP und ∞P gebildeten Combinationsecken, welche zwischen der Hauptaxe und der Orthodiagonale liegen, werden abgestumpft durch ein klinodiagonales Doma (Fig. 88, schwefelsaures Nickeloxydul-Kali); von den vier zwischen der Hauptaxe und der Klinodiagonale liegenden Combina-

tionsecken werden die zwei spitzeren abgestumpft durch die + Flächen, (Fig. 89, schwefelsaures Eisenoxydul), die stumpferen durch die — Flächen eines orthodiagonalen Domas (Fig. 90, gleichfalls schwefelsaures

Fig. 89.

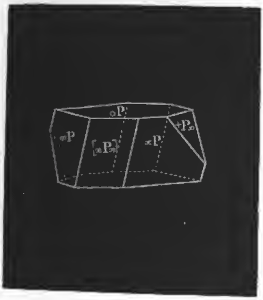


Fig. 90.

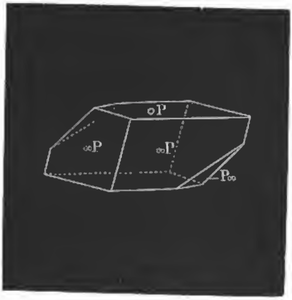


Fig. 91.

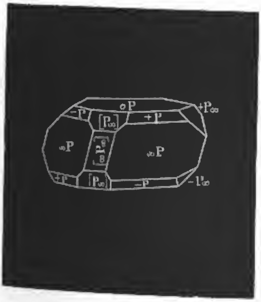


Fig. 92.

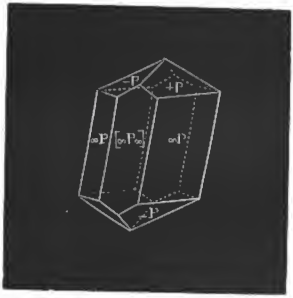
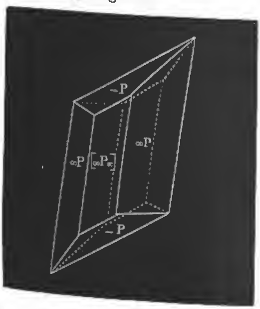


Fig. 93.



Eisenoxydul). — Wie alle diese verschiedenen Ecken sammt den Combinationskanten zwischen oP und ∞P abgestumpft sein können, zeigt Fig. 91 (gleichfalls schwefelsaures Eisenoxydul).

An den Enden eines Prismas zeigt sich Zuspitzung durch das gleichzeitige Auftreten zweier entgegengesetzter Hemipyramiden, der + und — Flächen einer Pyramide (Fig. 92, Gyps). Zuschärfung kann hervorgebracht werden durch das Alleinauftreten Einer Hemipyramide (Fig. 93,

Gyps; Fig. 94, Augit) oder durch ein klinodiagonales Doma (Fig. 95, chlorsaurer Baryt).

Fig. 94.

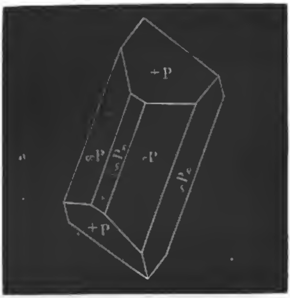
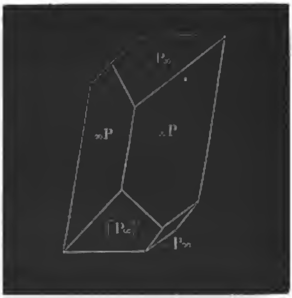


Fig. 95.



Die Krystalle dieses Systems sind meistens in der Richtung der Hauptaxe vorzugsweise ausgebildet, manchmal indess auch in der Richtung der Klinodiagonale oder der Orthodiagonale.

Fig. 96.

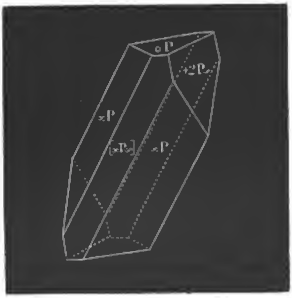


Fig. 97.

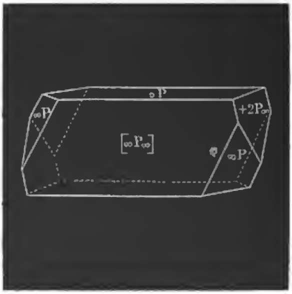
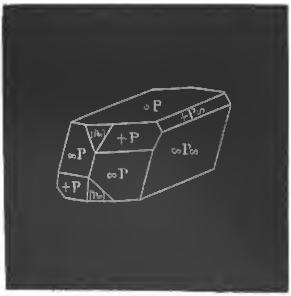


Fig. 98.



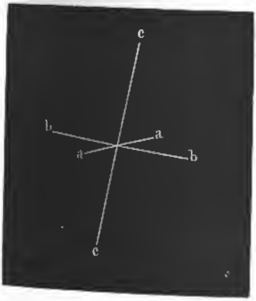
Bei derselben Substanz können durch dieselben Flächen so verschieden aussehende Krystallformen gebildet werden, wie sie Fig. 96 und 97 (Feldspath) zeigen, je nachdem die Ausbildung des Krystalls vorzugsweise in der Richtung der Hauptaxe oder in der Richtung der Klinodiagonale statt hat. Ausbildung in der Richtung der Orthodiagonale zeigt z. B. das wasserhaltige schwefelsaure Natron (Glaubersalz, Fig. 98); die langen

(in der Figur, weil von vorn nach hinten gerichtet, verkürzt erscheinenden) Säulen dieses Salzes werden durch die Flächen oP, $\infty P \infty$ und das untergeordneter auftretende Hemidoma $+ P\infty$ gebildet.

Triklinometrisches System.

Krystalle, an welchen drei ungleichartige Ausbildungsrichtungen einmal rechtwinkelig und zweimal schiefwinkelig zu einander geneigt sind, kommen, wenn sie sich vorfinden, im Wesentlichen, was die Symmetriegesetze ihrer äusseren Ausbildung betrifft, mit denen des triklinometrischen (dreifach-schiefwinkeligen) Systems überein. Für die Krystalle des letzteren Systems sind charakteristisch drei ungleichartige Axen, die sämmtlich unter einander schief geneigt sind (Fig. 99, *aa* steht schiefwinkelig zu *bb*, *bb* steht schiefwinkelig zu *cc*, *aa* steht schiefwinkelig zu *cc*). Für jede triklinometrisch krystallisirende Substanz sind die relativen Grössen der drei Axen und ihre drei Neigungen zu einander zu ermitteln. Die eine der Axen, in deren Richtung die Krystalle einer Substanz gewöhnlich vorzugsweise ausgebildet sind, wählt man als Hauptaxe; von den beiden anderen bezeichnet man die grössere als Makrodiagonale, die kleinere als Brachydiagonale. Die möglichen Formen sind wieder ganz die, welche bei dem rhombischen Systeme besprochen wurden. Ausser den Flächen der Grundform P können noch solche vorkommen, welche secundären Pyramiden mP, $\bar{P}n$, $\breve{P}n$, $m\bar{P}n$ oder $m\breve{P}n$ angehören; Prismenflächen ∞P, $\infty\bar{P}n$ oder $\infty\breve{P}n$, Domenflächen $\bar{P}\infty$, $m\bar{P}\infty$, $\breve{P}\infty$ oder $m\breve{P}\infty$; Endflächen oP, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$. Aber von allen diesen Formen sind immer nur je zwei sich parallele Flächen gleichartig. Die Grundform z. B., deren Flächen die drei Axen in dem Normalverhältnisse $a : b : c$ schneiden, hat acht Flächen von denen nur je zwei parallel liegende gleichartig sind; sie zerfällt in vier von einander unabhängige Viertelspyramiden. Jedes Prisma und jedes Doma zerfällt in zwei von einander unabhängige Hemiprismen oder Hemidomen. Diese einzelnen Formen, deren jede nur zwei parallele gleichartige Flächen hat, bezeichnet man ihrer Lage nach durch Striche, welche andeuten, wo eine Art Flächen für eine bestimmte Stellung einer Krystallform sich an derselben v o r n zeigt. P' bezeichnet z. B. eine Fläche der Grundform, die vorn oben rechts auftritt (und die parallele an der entgegengesetzten Stelle des Krystalls), $,P$ eine solche Fläche, die vorn un-

Fig. 99.



ten links auftritt; $\infty_{,}'P$ die zwei Flächen des Prismas ∞P, deren vordere links auftritt; $m_{,}\breve{P}'\infty$ zwei parallele Flächen eines brachydiagonalen Domas, die sich an dem Krystall oben rechts und unten links zeigen; $m_{,}\bar{P}_{,}\infty$ zwei parallele Flächen eines makrodiagonalen Domas, deren vordere unten an dem Krystall auftritt, u. s. f. Bezüglich der Stellung eines Krystalls ist hier Alles conventionell, und ebenso bezüglich der Betrachtung der Flächen. Die in Fig. 100 dargestellte Form kann man betrachten als durch die drei Endflächen $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$ und oP gebildet, oder als eine Combination des Prismas mit der Endfläche ($\infty_{,}'P$. $\infty P'_{,}$. oP) oder man kann auch die obere Fläche als einer Viertelspyramide angehörig betrachten und die Combination bezeichnen als $\infty_{,}'P$.

Fig. 100.

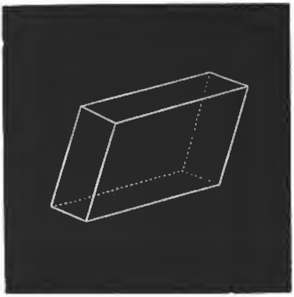
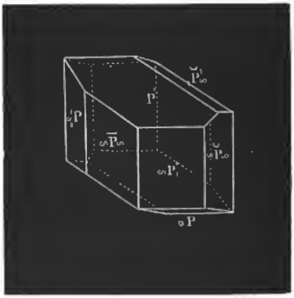


Fig. 101.



$\infty P'_{,}$. $'P$. Wir verweilen deshalb nicht bei der Betrachtung der Combinationen dieses Systems, sondern geben nur durch Fig. 101 für das bekannteste hierher gehörige chemische Präparat, das schwefelsaure Kupferoxyd, an, wie man die an ihm fast stets vorherrschend oder deutlich ausgebildeten Flächen deutet.

Hemiëdrien.

Die im Vorhergehenden ausgeführten Betrachtungen erstreckten sich über alle möglichen Symmetriegesetze, welche sich bezüglich der Begrenzung der Krystalle durch Flächen finden können, und innerhalb eines jeden Systems über alle möglichen Lagen, in welchen Flächen vorkommen können. Doch lehrten sie noch nicht alle einfachen Formen und somit auch nicht alle Combinationen kennen, welche vorkommen. Flächen von derselben Lage gegen ein bestimmtes Axensystem können nämlich verschiedene Formen begrenzen, je nach der Zahl, in welcher diese Flächen auftreten. Wir haben in dem Vorhergehenden nur diejenigen einfachen Formen betrachtet, die gebildet werden durch gleichar-

tige Flächen, welche in bestimmten Richtungen, aber in möglichst grosser Anzahl um das ganze Axensystem herum gelegt werden. Solche Formen, die durch Flächen gebildet werden, welche in so grosser Anzahl, als das ihre Lage bedingende Symmetriegesetz es nur zulässt, vorhanden sind, nennt man holoëdrische (vollflächige) Formen; solche, welche bei gleicher Lage nur in halb so grosser Anzahl vorhanden sind und doch eine einfache Form begrenzen, hemiëdrische (hälftflächige) Formen oder Hemiëdrien der ersteren; und ganz entsprechend giebt es auch tetartoëdrische (viertelsflächige) Formen. Ein Beispiel wird die Beziehungen zwischen holoëdrischen und hemiëdrischen Formen klar machen. Die in Fig. 102 und 103 dargestellten, so verschieden aussehenden

Fig. 102.

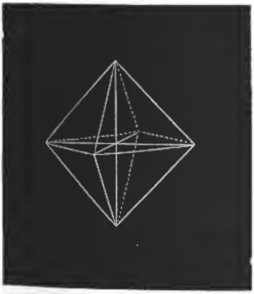
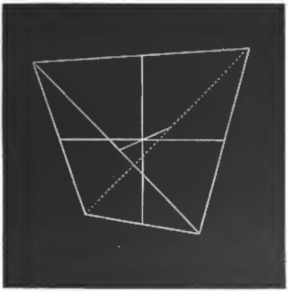


Fig. 103.



Formen des regulären Systems werden beide durch Flächen begrenzt, deren jede die drei Axen in gleich grossem Abstande vom Mittelpunkte schneidet. Die Lage der Flächen gegen die Axen ist in beiden Krystallformen dieselbe, aber in Fig. 102 begrenzen acht Flächen — so viel als nur immerhin in der Art gelegt werden können, dass jede Fläche die drei Axen gleich weit vom Mittelpunkte schneide — die Krystallform, in Fig. 103 hingegen nur halb so viel. Fig. 102 stellt eine holoëdrische, Fig. 103 eine hemiëdrische Form vor; die in Fig. 103 dargestellte Form ist die Hemiëdrie der in Fig. 102 dargestellten.

Es hat für die Kenntniss der einfachen Formen eines Systems und der wichtigsten Combinationen allerdings Vortheile, wenn man bei der Betrachtung jedes einzelnen Systems gleich auch auf die darin möglichen hemiëdrischen Formen Rücksicht nimmt. Wir handeln hier die hemiëdrischen Formen aller Systeme zusammen ab, weil gewisse Eigenthümlichkeiten der Hemiëdrien, deren Erkenntniss in neuerer Zeit für einzelne Theile der Physik und der Chemie von grosser Wichtigkeit geworden ist, am deutlichsten bei der gemeinsamen Betrachtung der verschiedenen hemiëdrischen Formen hervortreten.

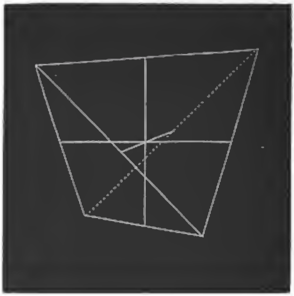
Hemiëdrische Formen des regulären Systems. — Ihre Flächen stimmen bezüglich der Lage gegen das Axensystem mit den Flächen einer der sieben holoëdrischen einfachen Formen überein, welche S. 12 ff. betrachtet wurden, treten aber nur in halb so grosser Anzahl auf. Man kann sich diese hemiëdrischen Formen am Besten in der Art verdeutlichen, dass man sie von den holoëdrischen Formen ableitet, indem man sich an diesen die eine Hälfte der Flächen bis zur vollständigen Begrenzung des Raums vergrössert denkt.

Denkt man sich z. B. an dem Octaëder, Fig. 104, von den vorderen Flächen die oben rechts und unten links, von den hinteren Flächen die oben links und unten rechts bis zur vollständigen Begrenzung des Raumes vergrössert, so entsteht die in Fig. 105 dargestellte Form, das

Fig. 104.



Fig. 105.



Tetraëder. Dieses hat vier gleichseitige dreieckige Flächen, vier gleichartige Ecken, sechs gleichartige Kanten. Man bezeichnet es, da es die Hälfte der Flächen des Octaëders O zeigt, mit $\frac{O}{2}$. Bei seiner Ableitung von dem Octaëder wurde die eine Hälfte der Flächen der letzteren wachsend, die andere verschwindend gedacht, in der Art, dass immer um eine sich vergrössernde Fläche drei (die in Kanten mit der ersteren zusammenstossenden) verschwindende liegen. Man kann natürlich einmal die eine, und einmal die andere Hälfte der Octaëderflächen sich als wachsend denken, und demgemäss leiten sich von dem Octaëder zwei der Stellung nach verschiedene Tetraëder ab. Das so wie in Fig. 106 gestellte und mit $+\frac{O}{2}$ bezeichnete Tetraëder entsteht aus dem Octaëder, wenn die Octaëderfläche vorn oben rechts unter den wachsenden Flächen ist; das so wie in Fig. 107 gestellte und mit $-\frac{O}{2}$ bezeichnete Tetraëder entsteht, wenn dieselbe Octaëderfläche unter den verschwindenden ist. Diese zwei Tetraëder können bei ihrem Vorkommen in Combinationen z. B. durch die Grösse der Flächen, die sie zeigen, unterscheidbar

sein, oder durch physikalische Eigenschaften ihrer Flächen (indem z. B. die Flächen des einen stets glänzend, die des anderen stets matt sein können), aber für sich sind sie geometrisch nicht unterscheidbar. Sie sind zwei ganz identische Formen, die nur in Fig. 106 und 107 ver-

Fig. 106.

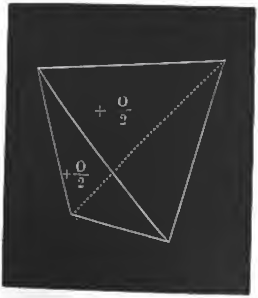
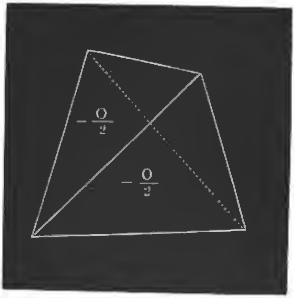


Fig. 107.



schieden gestellt sind; aber man kann die in Fig. 106 dargestellte Form leicht so drehen, dass sie mit der in Fig. 107 dargestellten vollkommen übereinstimmend aussieht. Die beiden Tetraëder, welche aus dem Octaëder abgeleitet werden können, geben ein Beispiel für das, was man congruente Hemiëdrien nennt; man versteht darunter, wenn die aus derselben holoëdrischen Form ableitbaren Hemiëdrien nur bezüglich der Stellung, nicht aber bezüglich der Gestalt verschieden sind, und wenn die eine in der Art das Ebenbild der anderen ist, dass sich beiden eine Stellung geben lässt, wo sie alle Begrenzungselemente übereinstimmend liegend zeigen.

Das Tetraëder bildet mit holoëdrischen Formen mannigfache Combinationen. Wo es untergeordnet auftritt, zeigen sich seine Flächen natürlich ganz so wie die des Octaëders, doch nur in halb so grosser Anzahl. An dem vorherrschenden Tetraëder bringen die Flächen des Würfels Abstumpfung der Kanten hervor (Fig. 108, Boracit) das Rhombendodecaëder dreiflächige Zuspitzung der Ecken (Fig. 109, essig-

Fig. 108.

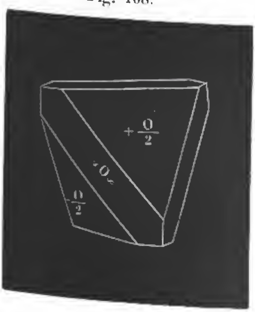
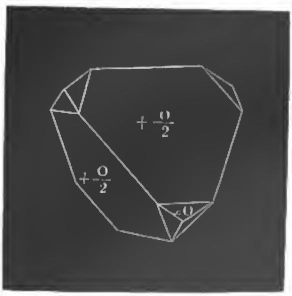
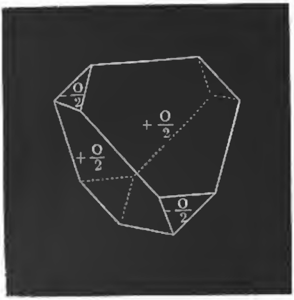


Fig. 109.



saures Uranoxyd-Natron), das entgegengesetzt gestellte Tetraëder Abstumpfung der Ecken (Fig. 110, Schwefelantimon-Schwefelnatrium).

Fig. 110.



An dem Tetraëder ist für keine Fläche eine parallele vorhanden; jeder Fläche liegt ein Eck gegenüber. Man nennt es deshalb eine geneigtflächige hemiëdrische Form. Ausser dem Octaëder können noch mehrere andere einfache Formen des regulären Systems geneigtflächige Hemiëdrien bilden, indem ganze Flächengruppen, deren jede ähnlich liegt wie eine Octaëderfläche, abwechselnd wachsen und verschwinden. Diese Hemiëdrien sind nicht so wichtig, dass hier dabei zu verweilen wäre.

Wichtig ist aber eine Hemiëdrie, welche sich von dem Tetrakis-Hexaëder oder Pyramidenwürfel $mO\infty$ ableiten lässt. Denkt man sich an diesem (Fig. 111 zeigt $2O\infty$) die Gesammtzahl der Flächen so in zwei Hälften (hier mit + und — unterschieden) zerlegt, dass jede Fläche der einen Art von drei Flächen der anderen Art umgeben ist, und nun

Fig. 111.

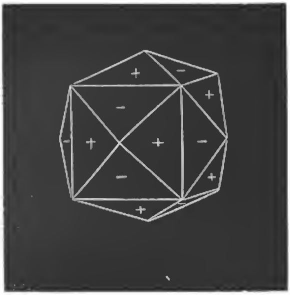
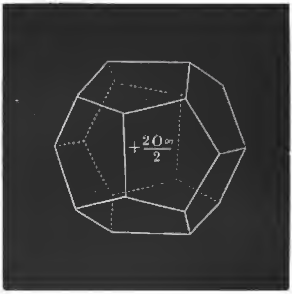


Fig. 112.



die eine Art Flächen wachsend bis zur vollständigen Begrenzung des Raumes, so entsteht, je nachdem die + oder die — Flächen wachsende waren, die in Fig. 112 oder 113 dargestellte Form. Diese hemiëdrische Form, das Pentagonal-Dodecaëder, erhält das Zeichen $\frac{2O\infty}{2}$ (allgemein: $\frac{mO\infty}{2}$, denn auch von anderen Pyramidenwürfeln, als $2O\infty$, sind solche Hemiëdrien ableitbar), und ob sie die Stellung, wie in Fig. 112 oder wie in Fig. 113 hat, wird durch das Zeichen + oder — unterschie-

den. Diese beiden Hemiëdrien, welche aus einem Pyramidenwürfel sich ableiten lassen, sind wiederum congruente; es kann die in Fig. 113 abgebildete Form so gedreht werden, dass sie mit der in Fig. 112 dargestellten ganz identisch ist. Das Pentagonal-Dodecaëder besitzt zwölf gleichartige Flächen, deren jede vier gleiche Seiten und eine ungleiche (die sogenannte Grundlinie) hat; sechs sogenannte Grundkanten, in deren jeder zwei Flächen mit den Grundlinien zusammenstossen, und 24 andere unter sich gleichartige Kanten; zwölf Ecken, in deren jedem eine Grundkante und zwei andere Kanten zusammenstossen, und acht Ecken, in deren jedem drei Kanten der letzteren Art zusammenstossen. Unter den Mineralien zeigt es namentlich der Schwefelkies, allein und in Combination; an chemischen Präparaten kommt es nur selten und untergeordnet vor. Fig. 114 zeigt eine Combination des Pentagonal-Dodecaëders mit dem Würfel (Schwefelkies), worin ersteres die Kanten des letzteren schief abstumpft; die obere Fläche $+\frac{2O\infty}{2}$ ist z. B. gegen die obere Würfelfläche unter einem stumpferen, gegen die vordere Würfelfläche unter einem weniger stumpfen Winkel geneigt. Fig. 115 zeigt das untergeordnete Auftreten von Pentagonal-Dodecaëderflächen (*s*) an der Gleichgewichts-Combination von Würfel und Octaëder (salpetersaures Bleioxyd).

Fig. 113.

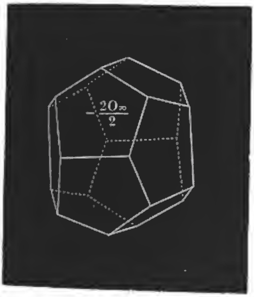


Fig. 114.

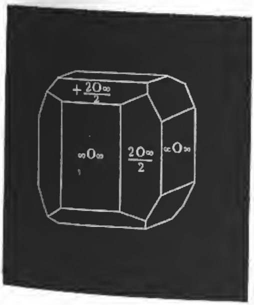
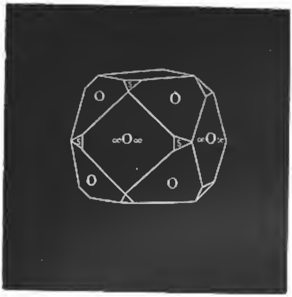


Fig. 115.



Das Pentagonal-Dodecaëder hat für jede seiner Flächen eine parallele; es ist eine parallelflächig-hemiëdrische Form. Ausser dem

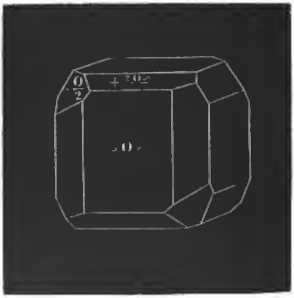
Tetrakis-Hexaëder oder Pyramidenwürfel kann auch das Hexakis-Octaëder eine, doch weniger wichtige, parallelflächige Hemiëdrie bilden.

Combinationen von geneigtflächig-hemiëdrischen und parallelflächig-hemiëdrischen Formen kommen so selten vor, dass man lange Zeit es als einen Erfahrungssatz betrachtete, diese beiden Formen combiniren sich überhaupt nicht unter einander. Es ist indess ausser Zweifel gestellt, dass derartige Combinationen wirklich vorkommen können, und zugleich ergiebt sich an solchen Combinationen, dass die geneigtflächigen und die parallelflächigen Hemiëdrien des regulären Systems, deren jede für sich ein Beispiel der congruenten Hemiëdrie (S. 45) abgiebt, zusammen vorkommend Formen ergeben, die als nicht congruente hemiëdrische Gestalten ausgezeichnet sind. Tritt z. B. zu der in Fig. 114 dargestellten Combination von $\infty O \infty$ und $+\frac{2O\infty}{2}$ noch ein Tetraëder, so kann, je nachdem dieses die oben als + oder als — bezeichnete Stellung hat, die in Fig. 116 oder in Fig. 117 dargestellte Combination entstehen,

Fig. 116.



Fig. 117.



und diese beiden Formen sind nicht congruent; sie sind zwar aus derselben Anzahl derselben Flächen zusammengesetzt, aber die Ordnung, in welcher sich die Flächen an einander legen, ist in beiden Fällen nicht dieselbe. Wie man auch Fig. 116 drehen möge: wenn der Krystall so gestellt ist, dass eine Fläche $\frac{2O\infty}{2}$ vorn oben gegen die obere Würfelfläche unter einem stumpferen Winkel geneigt ist als gegen die vordere, so hat man immer eine Tetraëderfläche vorn oben rechts; man kann den Krystall in keiner Weise so stellen, dass die Fläche $\frac{2O\infty}{2}$ die angegebene Lage habe und dabei eine Tetraëderfläche vorn oben links (wie in Fig. 117) sich zeige. Die Combinationen Fig. 116 und Fig. 117, welche beide sich z. B. an Krystallen des chlorsauren Natrons finden, sind nicht congruente hemiëdrische Formen; sie verhalten sich wie links und rechts (wie die linke und die rechte Hand z. B., welche auch von den-

selben Begrenzungselementen, aber in entgegengesetzter Ordnung an einander gereiht, begrenzt werden); die eine ist nicht das Ebenbild, sondern sie ist das Spiegelbild der anderen. Das Auftreten von nicht congruenten hemiëdrischen Formen ist im Allgemeinen mit der Fähigkeit einer Substanz, auf die Polarisationsebene des Lichtes drehend einzuwirken, innig verbunden; wir werden in diesem Buche noch wiederholt auf die Beziehungen dieser beiden Classen von Erscheinungen unter einander zurückkommen.

Hemiëdrien des quadratischen Systems. — Die Pyramide P kann in derselben Weise hemiëdrisch werden, wie das Regulär-Octaëder, und zwei tetraëderähnliche Formen, sogenannte quadratische Sphenoïde (Keilflächner) geben, welchen das Zeichen $+\frac{P}{2}$ und $-\frac{P}{2}$ beigelegt wird. Dieselben sind, wie die beiden Tetraëder, nur der Stellung nach verschieden; sie sind congruente hemiëdrische Formen. Sie treten nur selten auf, an dem Kupferkies z. B., manchmal an dem Cyanquecksilber.

Hemiëdrien des hexagonalen Systems. — Von den Pyramiden erster Ordnung, P und mP, leiten sich als hemiëdrische Formen die Rhomboëder ab. Wachsen z. B. an der in Fig. 118 dargestellten Pyramide die vorderen Flächen saf, sbc, $s'ba$ und die mit diesen parallelen hinteren, so entsteht das in Fig. 119 dargestellte Rhomboëder. Ein

Fig. 118.

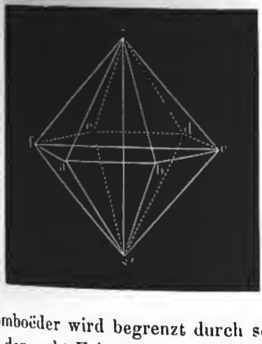
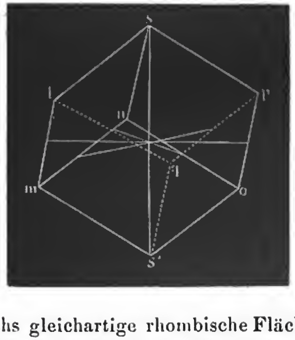


Fig. 119.



Rhomboëder wird begrenzt durch sechs gleichartige rhombische Flächen; von den acht Ecken sind zwei Endecken ss' durch das Zusammenstossen der Flächen mit gleichen ebenen Winkeln gebildet, während in den sechs Seitenecken $lmnopq$ drei Flächen mit zwei gleichen und einem davon verschiedenen ebenen Winkel zusammenstossen; drei obere und drei untere Endkanten verbinden je ein Seiteneck mit einem Endeck, sechs Seitenkanten verbinden je zwei Seitenecken. An den s. g. stumpfen Rhomboëdern stossen in jedem Endeck drei Flächen mit drei gleichen stumpfen ebenen Winkeln, in jedem Seiteneck mit zwei spitzen und

einem stumpfen ebenen Winkel, und in den Endkanten zwei Flächen unter einem stumpfen Winkel zusammen; bei einem s. g. spitzen Rhomboëder stossen in jedem Endecke drei Flächen mit drei gleichen spitzen ebenen Winkeln, in jedem Seitenecke mit zwei gleichen stumpfen und einem spitzen Winkel, und in den Endkanten zwei Flächen unter einem spitzen Winkel zusammen. — Das Zeichen eines von der Pyramide P sich ableitenden Rhomboëders wäre consequent $\frac{P}{2}$, das Zeichen eines von einer Pyramide mP sich ableitenden $\frac{mP}{2}$ zu schreiben; man kürzt gewöhnlich diese Bezeichnungen ab zu $R = \frac{P}{2}$ und zu $mR = \frac{mP}{2}$. Aus jeder Pyramide können endlich zwei, ihrer Stellung nach verschiedene Rhomboëder entstehen, die als + und — unterschieden werden (Fig. 120 und 121 zeigen die aus der in Fig. 118 dargestellten Pyramide P sich ableitenden Rhomboëder + R und — R); sie sind congruente hemiëdrische Formen, denn

Fig 120.

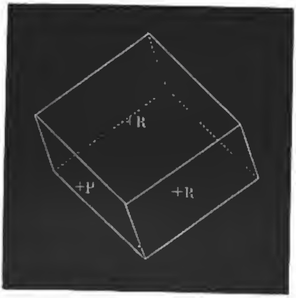
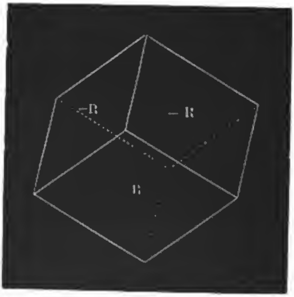


Fig. 121.



die eine kann so gedreht werden, dass alle ihre Begrenzungselemente mit denen der anderen vollkommen übereinstimmend liegen.

Wie an derselben Substanz verschiedene Pyramiden erster Ordnung vorkommen können, so ist dies auch mit den Hemiëdrien dieser Pyramiden, den Rhomboëdern, der Fall, und zwar tritt von einzelnen Pyramiden gewöhnlich die eine Art (+), von anderen die andere Art (—) Rhomboëder auf. Man nimmt Ein Rhomboëder (z. B. dasjenige, dessen Flächen parallel Spaltbarkeit stattfindet) als Hauptrhomboëder + R an; ausser diesem kann dann noch vorkommen das entgegengesetzte Rhomboëder — R, stumpfere und spitzere Rhomboëder + mR und — mR, wo m wiederum einen ein einfaches Zahlenverhältniss ausdrückenden Werth bedeutet (z. B. 4, 2, $\frac{1}{2}$ u. s. f.). Beispielsweise zeigt Fig. 122 (Chabasit) das Auftreten mehrer Rhomboëder entgegengesetzter Art, Fig. 123 (Kalkspath) das Auftreten eines spitzeren Rhomboëders dersel-

ben Art, wie das Hauptrhomboëder, und mit demselben; Fig. 124 (Kalkspath) zeigt die Combination eines Rhomboëders mit dem hexagonalen

Fig. 122.

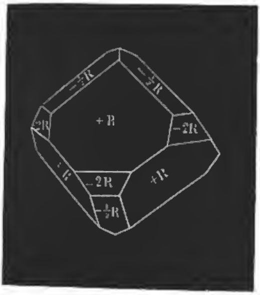
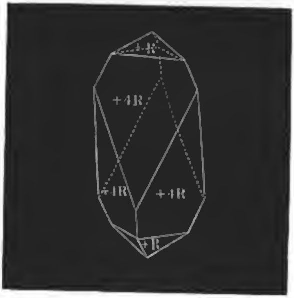


Fig. 123.



Prisma erster Ordnung, Fig. 125 (Dioptas) die Combination eines Rhomboëders mit dem Prisma zweiter Ordnung.

Fig. 124.

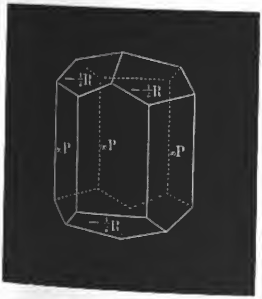
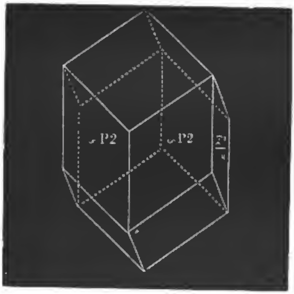


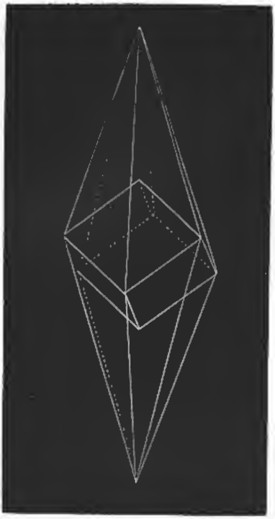
Fig. 125.



Eine andere wichtige hemiëdrische Form des hexagonalen Systems ist in Fig. 126 (S. 52), dargestellt; sie wird als **Scalenoëder** bezeichnet und ist eine Hemiëdrie einer symmetrisch-zwölfseitigen Pyramide. Charakteristisch für diese Form ist, dass ihre Seitenkanten wie die eines Rhomboëders liegen, und jedes Scalenoëder kann man sich leicht so vorstellen, als ob durch die Seitenkanten eines Rhomboëders nach der *n*fach verlängerten Hauptaxe Flächen gelegt wären. In Fig. 126 (Kalkspath) ist das Hauptrhomboëder des Kalkspaths (+ R) eingezeichnet, und die Flächen des Scalenoëders erstrecken sich durch seine Seitenkanten nach der dreifach verlängerten Hauptaxe (nach Punkten auf der Hauptaxe, welche von dem Mittelpunkte des Axensystems dreimal so weit abstehen, als die Endecken des Rhomboëders). Man bezeichnet ein

Scalenoëder durch Angabe des Rhomboëders, aus welchem man es auf diese Art ableiten kann, und die Angabe, wie vielmal grösser die Axe

Fig. 126.



in dem Scalenoëder ist als in diesem Rhomboëder; das eben betrachtete Scalenoëder wird demgemäss durch $+R^3$ (Fig. 126) bezeichnet. — Die zwei Scalenoëder, welche aus derselben zwölfseitigen Pyramide entstehen (oder von zwei sonst identischen, aber in entgegengesetzter Stellung befindlichen Rhomboëdern durch gleiche Vergrösserung der Hauptaxe abgeleitet werden können), sind congruente hemiëdrische Formen.

Doch können in dem hexagonalen Systeme auch Formen vorkommen, die aus denselben Begrenzungselementen gebildet doch nicht congruent sind. Dies ist z. B. der Fall bei den in Fig. 128 und 129 dargestellten Formen des Quarzes, welche bei Vergleichung mit der einfachen Combination Fig. 127 sich leicht verstehen lassen. Es zeigen sich an diesen Formen einzelne Combinationsecken zwischen ∞P und

Fig. 127.

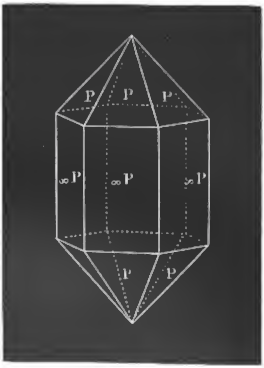
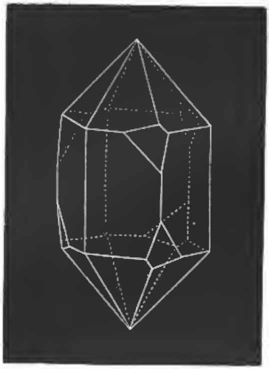


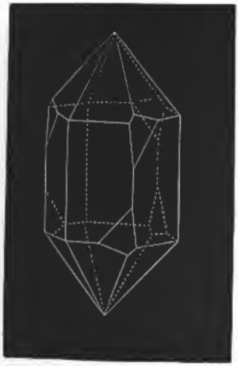
Fig. 128.



P schief abgestumpft. Bei möglichst vollzähligem Auftreten müssten sich an jedem Combinationsecke zwei solche Flächen (nach jeder der

anliegenden Flächen ∞P hin eine) zeigen, im Ganzen 6 $\times$ 2 oben und

Fig. 129.



6 $\times$ 2 unten. Nur der vierte Theil dieser 24 Flächen (welche, wenn vollzählig, einer symmetrisch-zwölfseitigen Pyramide angehören würden) tritt aber in Fig. 128 und 129 auf Und zwar sind diese beiden tetartoëdrischen Formen nicht congruent; man kann die in Fig. 128 dargestellte Form z. B. niemals so drehen, dass eine schiefe Abstumpfungsfläche oben rechts (wie in Fig. 129) an einer Prismakante erschiene; die eine dieser Formen ist nur das Spiegelbild, nicht das Ebenbild der anderen.

Hemiëdrien des rhombischen Systems. — Auch hier können von einer rhombischen Pyramide sich Hemiëdrien ableiten, wie von dem Octaëder das Tetraëder, von einer quadratischen Pyramide ein quadratisches Sphenoïd; nämlich, indem die eine Hälfte der Pyramidenflächen wächst, die andere Hälfte dagegen verschwindet. Hemiëdrische Ausbildung in dieser Art zeigt z. B. gewöhnlich die schwefelsaure Magnesia. Die vollflächige Combination, Fig 130, zeigt sich hier seltener; gewöhn-

Fig. 130.

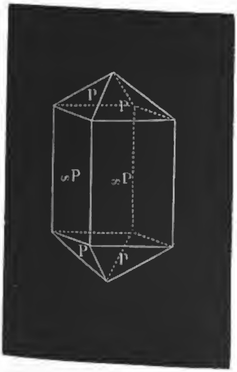
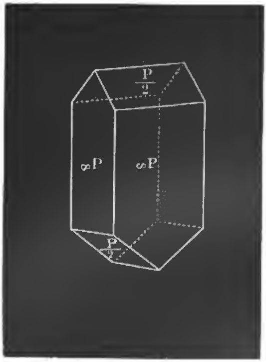


Fig. 131.



lich fehlen vier Pyramidenflächen ganz und die anderen vier sind so vergrössert, wie dies in Fig. 131 dargestellt ist.

Aus jeder rhombischen Pyramide können wiederum, je nachdem die eine oder die andere Hälfte der Flächen wächst, zwei tetraëderähnliche

Fig. 132.

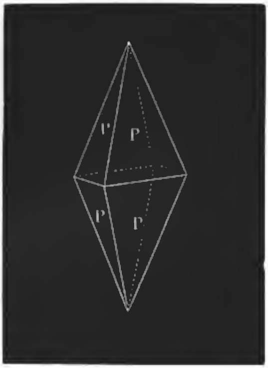


Fig. 133.

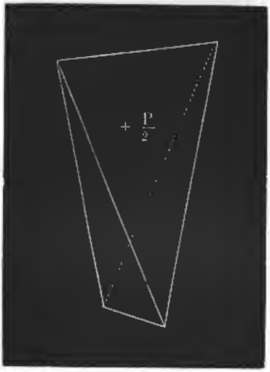
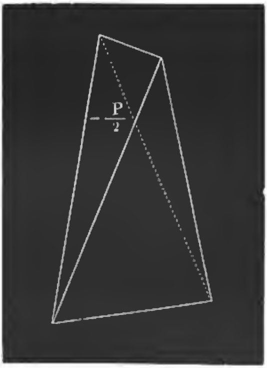


Fig. 134.



Hemiëdrien, sogenannte rhombische Sphenoïde, entstehen. Aber diese beiden hemiëdrischen Formen sind nicht congruent. Von den beiden aus einer rhombischen Pyramide, Fig. 132, sich ableitenden rhombischen Sphenoïden, Fig. 133 und 134, kann man keineswegs das eine so drehen, dass es ganz identisch mit dem anderen würde, sondern beide verhalten sich wie die linke Hand zur rechten Hand, wie Gegenstand zum Spiegelbild.

Je nachdem das eine oder das andere dieser Sphenoïde an sonst gleichartig gestalteten Formen auftritt, giebt es natürlich ungleichartige Combinationen, die zwar aus denselben Flächen zusammengesetzt sind, diese aber ungleich auftretend zeigen. Neutralisirt man z. B. Traubensäure zur Hälfte mit Natron, zur Hälfte mit Ammoniak, und lässt die gemischte Flüssigkeit krystallisiren, so bilden sich theils Krystalle von der Form, wie Fig. 135, theils von der Form, wie Fig. 136. Diese beiden Arten Krystalle haben viel Uebereinstimmendes: Säulenform, hervorgebracht durch zwei verschiedene rhombische Prismen und die zwei Arten Endflächen des rhombischen Systems, welche sich der Hauptaxe parallel erstrecken; oben und unten ist die Säule gerade abgestumpft durch

die basische Endfläche. Meistens sehr deutlich sichtbar ist zwischen oP und einer der die Säule bildenden Flächen, $\infty\breve{P}\infty$, die Combinations-

Fig. 135.

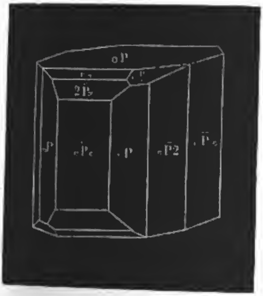
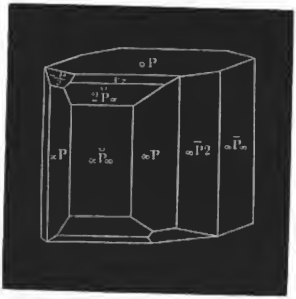


Fig. 136.



kante durch zwei Flächen ersetzt, welche in den Figuren mit $\breve{P}\infty$ und $2\breve{P}\infty$ bezeichnet sind. Stellt man nun eine Anzahl Krystalle, die aus jener gemischten Flüssigkeit anschossen, so vor sich, dass jeder oben vorn diese zwei Flächen dem Beobachter zugewendet zeigt, so sieht man an einzelnen Krystallen rechts (Fig. 135), an anderen links (Fig. 136) von diesen zwei Flächen eine andere meist schmale Fläche, welche in Fig. 135 mit $+\frac{P}{2}$, in Fig. 136 mit $-\frac{P}{2}$ bezeichnet ist. Diese letzteren Flächen gehören rhombischen Sphenoïden an; und zwar zeigen sich an den zwei oben dargestellten Krystallformen die beiden entgegengesetzten Sphenoïde; man kann unmöglich die Combination mit dem einen Sphenoïd (Fig. 135) so stellen, dass sie mit der das andere Sphenoïd zeigenden Combination (Fig. 136) identisch aussähe. Die Combinationen sind nicht congruente Formen. In den zweierlei Formen sind auch zweierlei Substanzen enthalten; die Traubensäure spaltet sich bei der Krystallisation des Natronammoniak-Doppelsalzes. In der Fig. 135 dargestellten Combination sind die Basen mit gewöhnlicher (sogenannter optisch-rechtsdrehender) Weinsäure verbunden, in der Fig. 136 dargestellten mit einer der Weinsäure in chemischer Beziehung ganz entsprechenden, aber durch ihre Krystallform (vergl. S. 56) und ihre Einwirkung auf das polarisirte Licht davon verschiedenen Säure, der sogenannten optisch-linksdrehenden Weinsäure.

Hemiëdrien des monoklinometrischen Systems. — Von solchen heben wir nur das hemiëdrische Auftreten der klinodiagonalen Domen hervor, welches sich manchmal in der Art zeigt, dass von den vier Flächen einer solchen Form sich nur zwei, an dem vorderen oder an dem hinteren Ende der Orthodiagonale zeigen. Die gewöhnliche Weinsäure zeigt z. B. manchmal die einfachen Combinationen $\infty P \,.\, \infty P\infty \,.\, + P\infty$.

—P∞ (Fig. 137); an dieser finden sich vier Ecken *e*, von welchen man, da sie gleichartig sind, erwarten könnte, dass sie bei complicirteren Combinationen sämmtlich in gleicher Weise abgeändert würden. Aber

Fig. 137.

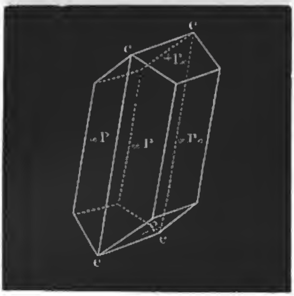
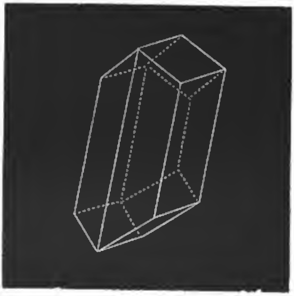


Fig. 138.



Fig. 139.



die Krystalle der gewöhnlichen Weinsäure zeigen häufig nur die vorderen dieser Ecken durch Flächen des klinodiagonalen Domas [P∞] abgestumpft (Fig. 138). Mit der gewöhnlichen (sogenannten optisch-rechtsdrehenden) Weinsäure stimmt auch die aus dem in Fig. 135 abgebildeten Natron-Ammoniak-Doppelsalz abgeschiedene in Beziehung auf die Krystallform vollkommen überein. Aus den in Fig. 136 abgebildeten Krystallen des S. 54 f. besprochenen Doppelsalzes lässt sich hingegen eine Säure (die sogenannte optisch-linksdrehende Weinsäure) abscheiden, welche mit ganz denselben Flächen krystallisirt, die jedoch so, wie in Fig. 139 dargestellt, an einander geordnet sind; hier zeigen sich nur die hinteren Ecken *e* von Fig. 137 abgestumpft. Die beiden Krystallgestalten, Fig. 138 und 139, sind nicht congruente hemiëdrische Combinationen.

Solche Formen kommen hauptsächlich an Substanzen vor, welche auf die Polarisationsebene des Lichtes drehend einwirken. Bei dem Rohrzucker z. B. zeigt sich ein ähnliches hemiëdrisches Auftreten der Flächen eines klinodiagonalen Domas. Ausser den Flächen, welche an der in Fig. 140 dargestellten einfachen Combination namhaft gemacht sind, zeigen sich an den Krystallen des Zuckers gewöhnlich, wie in Fig. 141, die schärferen Kanten zwischen oP und ∞P∞ durch die Flächen +P∞ ersetzt, und die hinteren der vier noch vorhandenen (zwischen der

Hauptaxe und der Orthodiagonale liegenden) Combinationsecken zwischen oP und ∞P durch zwei Flächen des klinodiagonalen Domas

Fig. 140.

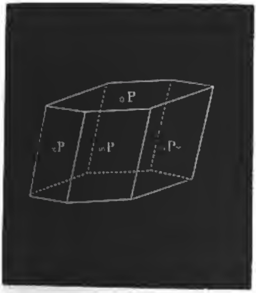
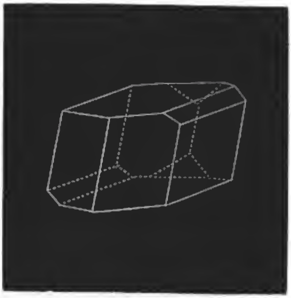


Fig. 141.

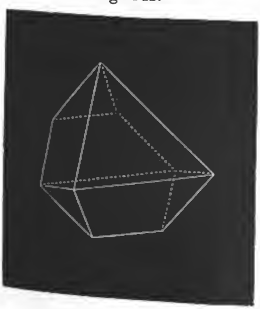


$[P\infty]$ abgestumpft. Krystalle, an welchen bei sonst gleicher Form diese Abstumpfungsflächen sich vorn zeigten, würden sich zu der Krystallgestalt Fig. 141 wieder verhalten wie links zu rechts, wie Spiegelbild zum Gegenstand.

Unvollkommene und verzerrte Krystalle.

Die Krystalle zeigen sich manchmal unvollkommen ausgebildet, nicht ringsum von Krystallflächen begrenzt. Gewöhnlich sind sie verzerrt, d. h. nicht alle gleichartigen Flächen erscheinen an ihnen auch gleich gross, sondern einzelne sind viel stärker ausgebildet als andere und können selbst mit anderer Form erscheinen. Aber die relative Lage der Flächen gegen die Axen und ihre Neigung unter einander bleibt unverändert. Man kann jede verzerrte Krystallform auf eine regelmässig ausgebildete beziehen, wenn man sich an dieser letzteren einzelne Flächen dem Mittelpunkte des Krystalls näher gerückt denkt, oder wenn man sich an ihr parallel mit einzelnen Flächen Stücke abgeschnitten denkt.

Fig. 142.



Octaëdrische Krystalle, z. B. von Alaun, zeigen z. B. häufig nicht die regelmässige Octaëderform, sondern nur die Hälfte eines Octaëders (Fig. 142), wie

wenn dieses parallel einer Octaëderfläche halbirt wäre; oder nur das Mittelstück (Fig. 143 und 144), wie wenn in der Richtung zweier pa-

Fig. 143.

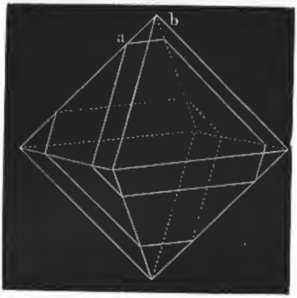
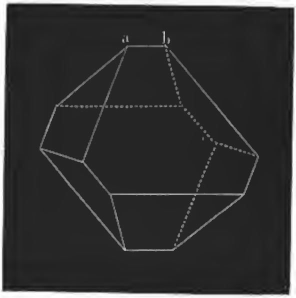


Fig. 144.



ralleler Flächen Stücke abgeschnitten wären. Von der Gleichgewichtscombination des Würfels mit dem Octaëder, Fig. 145, zeigt sich bei dem

Fig. 145.

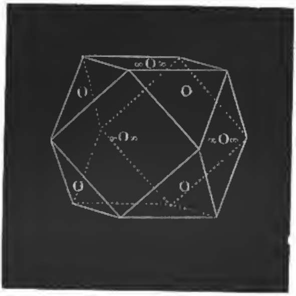


Fig. 146.

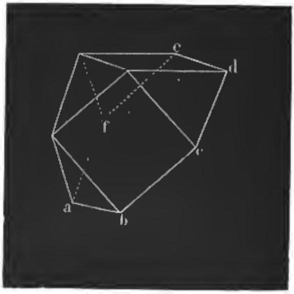
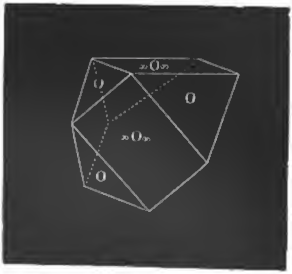


Fig. 147.



salpetersauren Bleioxyd häufig nur das Fig. 146 dargestellte Stück (die Krystalle sind dann mit der einer Octaëderfläche parallelen Fläche *abcdef* aufgewachsen), welches auch durch stärkere Ausdehnung in Einer Richtung das Aussehen von Fig. 147 haben kann. Die Würfel des Chlorkaliums sehen, indem sie nach Einer Axe vergrössert ausgebildet sind, öfters aus wie quadratische Prismen; an anderen Sub-

stanzen können die Würfel, wenn sie nach Einer Axe weniger ausgebildet sind als nach den beiden anderen, wie quadratische Tafeln aussehen.

Solche Verzerrungen und unvollkommene Ausbildungen sind in dem regulären wie in den anderen Systemen sehr häufig. Nur einige Beispiele mögen hier noch angeführt werden. Die quadratische Combination, Fig. 148, erscheint bei dem Kupferchlorid-Chlorkalium fast stets so verzerrt, wie es Fig. 149 zeigt, durch Ausdehnung in der Richtung einer Endkante der Pyramide. Das Rhomboëder (Fig. 150) zeigt gewöhnlich zwischen zwei parallelen Flächen geringere Ausdehnung, als zwischen den anderen (Fig. 151), oder auch in der Richtung einer Kante eine vorzugsweise Ausbildung (Fig. 152), wo es dann tafelförmig oder säulenförmig aussieht.

Fig. 148.



Fig 149.

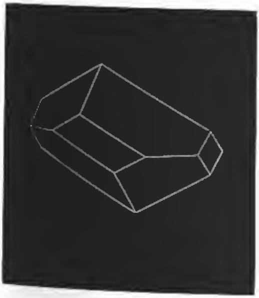


Fig. 150.

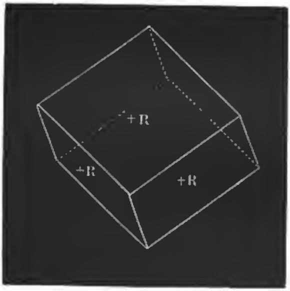


Fig. 151.

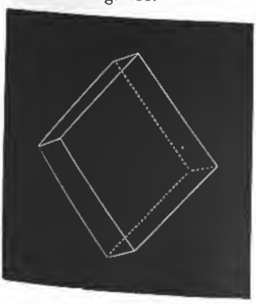
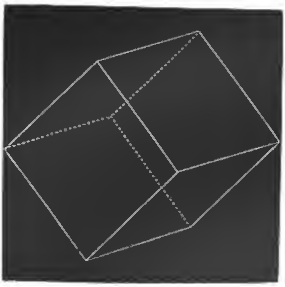


Fig. 152.



An den Krystallen des rhombischen Systems stehen sich oft zwei parallele Flächen eines Prismas näher als die beiden anderen; Fig. 153 zeigt den (durch die beiden Nebenaxen gelegten) Querschnitt eines solchen Prismas bei regelmässiger, Fig. 154 bei verzerrter Ausbildung des-

Fig. 153.



Fig. 154.



selben. — An dem schwefelsauren und dem chromsauren Kali, welche einerlei Form haben, zeigt sich die in Fig. 155 regelmässig ausgebildet gezeichnete Combination manchmal so verzerrt, wie es Fig. 156 dar-

Fig. 155.

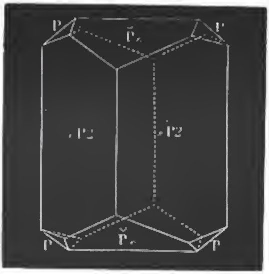
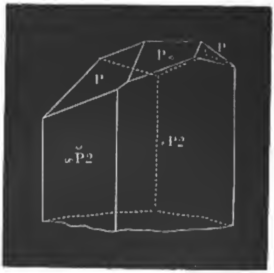


Fig. 156.



stellt, indem eine Pyramidenfläche P sehr stark, bis zum Verschwinden der anliegenden (hinteren) Pyramidenfläche ausgedehnt ist.

Zwillingskrystalle.

Einzelne Krystalle erscheinen manchmal fest und regelmässig mit einander verwachsen; man nennt solche Krystalle Zwillingskrystalle, und zwar Berührungszwillinge, wenn die beiden zusammengewachsenen Individuen sich nur bis zu der Zusammensetzungsebene erstrecken,

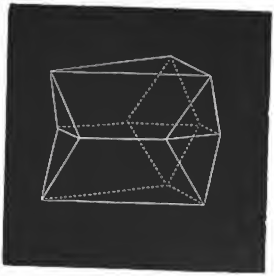
Durchkreuzungszwillinge, wenn sie über diese Zusammensetzungsebene hinaus und durch einander ausgebildet sind. Die Zusammensetzungsebene ist immer einer, wirklich vorhandenen oder möglichen, Krystallfläche parallel; das eine der den Zwilling bildenden Individuen erscheint gegen das andere verdreht gestellt.

So zeigt im regulären System das Octaëder häufig (z. B. am Magneteisen, am Spinell u. a.) Berührungszwillinge, an welchen die Zusammensetzungsebene einer Octaëderfläche parallel ist; zwei Octaëderfragmente sind so verwachsen (Fig. 158), wie wenn ein Octaëder parallel mit einer Fläche halbirt (Fig. 157) und die eine Hälfte gegen die andere

Fig. 157.

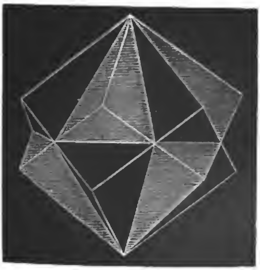


Fig. 158.



Hälfte um 180⁰ gedreht worden wäre. Der Würfel zeigt häufig (z. B. beim Flussspath, Salmiak, Chlorkalium u. a.) Durchkreuzungszwillinge (Fig. 159), bei welchen auch die den beiden Krystallindividuen gemein-

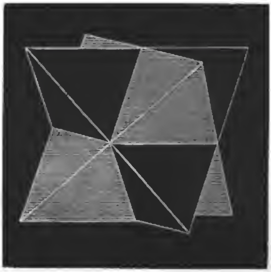
Fig. 159



schaftliche (durch die sechs in Einer Ebene liegenden einspringenden Winkel gehende) Zusammensetzungsebene die Lage einer Octaëderfläche hat. Bei diesen Zwillingen, und bei allen durch holoëdrische Formen gebildeten, sind die Individuen in der Art verwachsen, dass die Axensysteme derselben nicht parallel zu einander stehen. Von diesen **Zwillingen**

mit **geneigten Axensystemen** unterscheidet man die, nur bei hemiëdrischen Formen möglichen, **Zwillinge mit parallelen Axensystemen.** Fig. 160 zeigt einen Durchkreuzungszwilling der letzteren Art,

Fig. 160.



gebildet durch zwei über dasselbe Axensystems construirte, aber verdreht gegen einander gestellte Tetraëder.

In dem quadratischen Systeme kommen besonders häufig Zwillinge vor, die in einer Ebene verwachsen sind, welche parallel mit sich selbst verschoben an jedem der zusammengewachsenen Individuen eine Endkante der Grundform P gerade abstumpfen würde. Denkt man sich z. B. die in Fig. 161 dargestellte quadratische Form parallel einer (in der Figur nicht gezeichneten) Fläche halbirt, welche die Endkante oben links gerade abstumpft, und die untere Hälfte um 180° gedreht, so entsteht der bei dem Zinnstein häufige Berührungszwilling, Fig. 162.

Fig. 161.

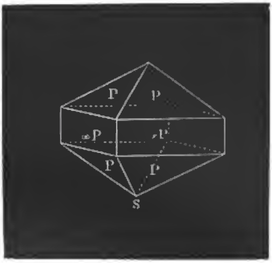


Fig. 162.



In dem hexagonalen Systeme kommen Zwillinge vor, die nach verschiedenen Gesetzen (mit verschiedenen Zusammensetzungsebenen) gebildet sind. Besonders häufig zeigen sich solche, wo die Zusammensetzungsebene der Endfläche o P parallel ist. Ein solcher bei dem Kalkspath vorkommender Berührungszwilling lässt sich z. B. aus dem Scalenoëder, Fig. 126, leicht ableiten, wenn man sich dasselbe parallel o P (mittelst einer

durch die drei Nebenaxen gehenden Ebene) halbirt und die eine Hälfte gegen die andere um 180° gedreht denkt. Auch Durchkreuzungszwillinge, die nach diesem Gesetze gebildet sind, finden sich; ein aus zwei Rhomboëdern zusammengesetzter, ähnlich wie Fig. 159 aussehender, z. B. beim Chabasit.

In dem rhombischen Systeme sind die Zwillinge gewöhnlich mit einer Zusammensetzungsebene verwachsen, welche einer Fläche eines Prismas oder eines Domas parallel ist. Eine bei dem Arragonit, dem salpetersauren Kali u. a. vorkommende Zwillingsbildung wird durch die Fig. 163 und 164 verdeutlicht; denkt man sich die in Fig. 163 dargestellte

Fig. 163.

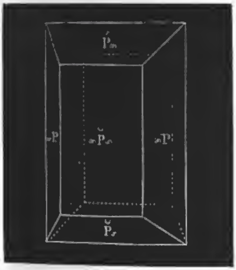
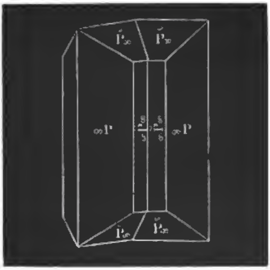


Fig. 164.



Combination durch eine der vorn links liegenden Prismafläche (∞P) parallele Ebene halbirt und die eine Hälfte gegen die andere um 180° gedreht, so entsteht der in Fig. 164 dargestellte Berührungszwilling. — An dem schwefelsauren Kali zeigen sich Berührungszwillinge von der in Fig. 166 dargestellten Form, in welcher die Zusammensetzungsebene parallel einer Fläche des brachydiagonalen Domas $\breve{P}\infty$ ist; denkt man sich die in Fig. 165 dargestellte Combination parallel der vorn unten liegenden Fläche $\breve{P}\infty$ halbirt und die eine Hälfte gegen die andere um 180° gedreht, so entsteht der in Fig. 166 gezeichnete Zwilling.

Fig. 165.

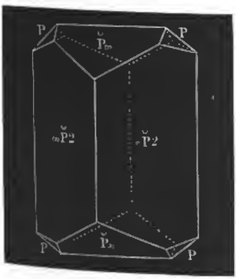
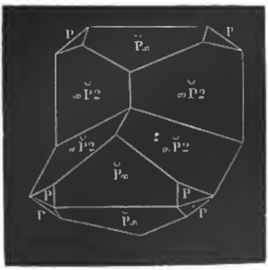


Fig. 166



In dem monoklinometrischen Systeme ist die Zusammensetzungsebene gewöhnlich parallel der orthodiagonalen Endfläche $\infty P \infty$ oder der basischen Endfläche oP. Das erstere ist z. B. der Fall bei den Zwillingen des Gypses (Fig. 168), des Augits (Fig. 170), des Ferridcyankaliums (Fig. 172) u. a. Denkt man sich die nebenstehenden einfachen Krystalle (Fig. 167, 169 und 171) mittelst einer durch die Hauptaxe und die Or-

Fig. 167.

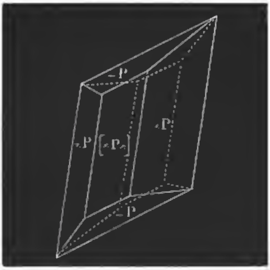


Fig. 168.

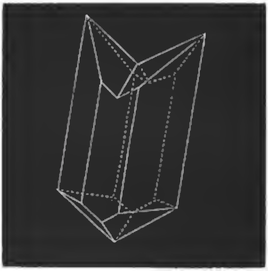


Fig. 169.

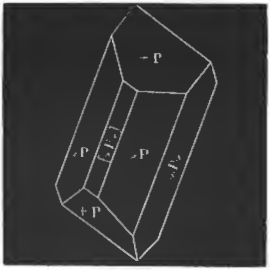


Fig. 170.

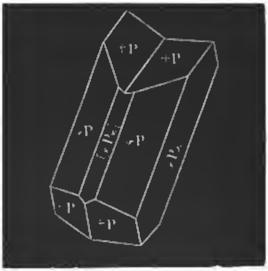


Fig. 171.

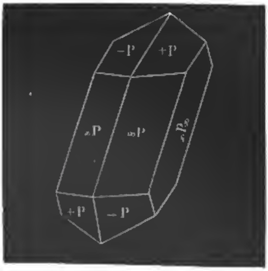
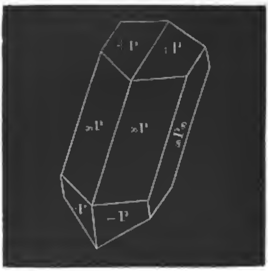


Fig. 172.



thodiagonale gelegten Ebene halbirt und die eine Hälfte gegen die andere um 180° gedreht, so entstehen jene Zwillinge. — Zwillinge, an welchen die Zusammensetzungsebene parallel oP ist, zeigen sich z. B. bei dem essigsauren Kupferoxyd; denkt man sich den in Fig. 173 dargestellten einfachen Krystall parallel oP halbirt und die eine Hälfte gegen die andere um 180° gedreht, so entsteht der in Fig. 174 dargestellte Zwilling.

Fig. 173.

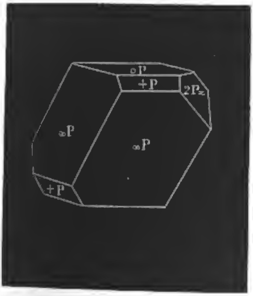
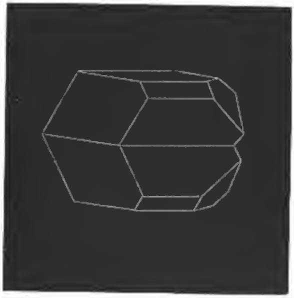


Fig. 174.



Es mag hier noch einiger Eigenschaften der Krystalle Erwähnung geschehen, welche auch in Rücksicht auf die Krystallographie von Wichtigkeit sind. Viele Eigenschaften der krystallisirten Substanzen stehen nämlich in nahem Zusammenhange mit der Krystallform, weshalb gerade die letztere eine w e s e n t l i c h e ist (vergl. S. 7). Von diesen Eigenschaften mögen einige hier genannt werden; bezüglich der weiteren Erörterung einiger hier nur kurz angedeuteten Beziehungen wird später Ausführlicheres mitgetheilt werden.

Die Krystallform steht in Beziehung zu den chemischen Eigenschaften. Zwar ist noch nicht nachgewiesen, wie bestimmte Krystallformen durch das Zusammentreten von Bestandtheilen in gewissen Verhältnissen hervorgebracht werden; dass aber ein Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Krystallform stattfindet, geht daraus hervor, dass ähnlich zusammengesetzte Verbindungen häufig gleiche Krystallform haben, und dass ein Bestandtheil manchmal durch einen anderen, aber ähnlichen, ohne Aenderung der Krystallform ersetzt werden kann.

Viele physikalische Eigenschaften stehen in nächster Beziehung zu der Krystallform, und es gilt hier im Allgemeinen die Regel, dass die physikalischen Eigenschaften in der Richtung gleichartiger Axen gleich sind, in der Richtung ungleichartiger Axen gewöhnlich verschieden sind.

Namentlich ist die Cohäsion der einzelnen Theilchen, aus welchen

ein Krystall besteht, in verschiedenen Richtungen gewöhnlich verschieden. In einzelnen Richtungen ist oft die Trennung der Theilchen, die Theilbarkeit des Krystalls, viel leichter auszuführen, als in anderen. Diese vorzugsweise leichte Theilbarkeit, die Spaltbarkeit eines Krystalls findet in Richtungen statt, welche wirklich vorhandenen oder doch möglichen Krystallflächen parallel sind. Die Aufsuchung der Spaltungsrichtungen ist deshalb oft ein wesentliches Hülfsmittel zur krystallographischen Bestimmung einer Substanz. Die Flächen selbst, nach welchen Spaltbarkeit stattfindet, präexistiren nicht in dem Krystall; nur die Fähigkeit, in der Richtung dieser Flächen leicht sich theilen zu lassen, ist in dem ganzen Krystall vorhanden, und zwar muss diese Fähigkeit selbst dem kleinsten Stückchen der Masse des Krystalls zukommen, damit man von wirklicher Spaltbarkeit sprechen könne.

An einzelnen Substanzen ist Spaltbarkeit nur in der Richtung Einer Art von Krystallflächen, an anderen in der Richtung mehrerer vorhanden. In den verschiedenen Richtungen, welche den verschiedenen Flächen einer und derselben einfachen Form entsprechen, ist die Spaltung mit gleicher Leichtigkeit auszuführen, die Spaltbarkeit gleich. In der Richtung der Flächen verschiedener einfacher Formen ist die Spaltbarkeit im Allgemeinen ungleich. Bei einzelnen Substanzen ist die Spaltbarkeit auffallend leicht wahrzunehmen, bei anderen ist sie verschwindend klein und ihre Richtung nicht zu ermitteln.

Nach den vier Richtungen, welche den Flächen des Octaëders entsprechen, lässt sich z. B. der Flussspath sehr leicht spalten; an dem Alaun zeigt sich, doch nur in sehr geringem Grade und undeutlich, Spaltbarkeit in denselben Richtungen. — Bei Bleiglanz und am Chlornatrium findet sich sehr vollkommene Spaltbarkeit in drei zu einander rechtwinkelig stehenden Richtungen, Würfelflächen entsprechend.

Das quadratisch krystallisirte schwefelsaure Nickeloxydul lässt sich sehr leicht in Einer Richtung, entsprechend der der Endfläche oP, spalten; undeutlicher nach zwei zu einander rechtwinkelig stehenden Richtungen, welche den Flächen des quadratischen Prismas zweiter Ordnung, $\infty P \infty$, entsprechen.

Im hexagonalen Systeme findet sich Spaltbarkeit in der Richtung der Endfläche oP bei dem Glimmer, in den Richtungen der Flächen eines Rhomboëders bei dem Kalkspath und dem salpetersauren Natron, in den Richtungen der Flächen eines hexagonalen Prismas bei dem Zinnober.

In ganz entsprechender Weise treten bei Substanzen, welche den anderen Systemen angehören, Spaltungsrichtungen auf, welche bestimmten Krystallflächen parallel sind. Wo die Aehnlichkeit von Krystallformen verschiedener Substanzen zu untersuchen ist, wird die Ermittelung der Spaltungsrichtungen von besonderer Wichtigkeit. Die Uebereinstimmung in den Krystallformen ist offenbar eine grössere, wenn sie nicht nur äusserlich, in der Zahl, Form und Neigung der vorhandenen

Flächen, auftritt, sondern auch auf gleichartiger innerer Structur, so weit auf diese durch das Vorhandensein von Spaltbarkeit in denselben Richtungen geschlossen werden kann, beruht.

Wie die Spaltbarkeit, zeigen auch andere Eigenschaften Beziehungen zu den Krystallflächen oder, da die Lage der Krystallflächen immer eine symmetrische zu den Axen ist, zu den letzteren. Gleichartige Krystallflächen zeigen sich stets mit gleichem Glanz, mit gleicher Farbe, die Substanz hat an ihnen gleiche Härte; für ungleichartige Krystallflächen findet Alles dies oft nicht statt. In der Richtung gleichartiger Axen leitet ein Krystall die Wärme, die Elektricität in gleichem, in der Richtung ungleichartiger Axen in verschiedenem Grade. Die Fortpflanzung des Lichtes innerhalb eines Krystalls findet in der Richtung gleichartiger Axen mit gleicher, in der Richtung ungleichartiger Axen mit ungleicher Geschwindigkeit statt. Diese Anführungen mögen genügen, zu zeigen, wie innig die Kenntniss der Krystallformen und der krystallographischen Gesetze mit der Erkenntniss der übrigen Eigenschaften eines Körpers verbunden ist.

Ueber Bewegung und Gleichgewicht.

Ruhe und Bewegung. — Alle Vorgänge in der Natur lassen sich auf Bewegungen zurückführen. Man sagt von einem Körper: er bewege sich, wenn er die Stelle im Raume, welche er auf einen gewissen Zeitpunkt eingenommen hatte, fortdauernd verändert. Die Beurtheilung, ob dies bei einem Körper oder bei irgend einem seiner Punkte der Fall sei, setzt die Kenntniss und Anwendung der verschiedenen Mittel voraus, welche erfordert werden, den Ort eines Punktes (seine augenblickliche Stellung im Raume) zu bestimmen.

Um über die Lage eines Punktes jede Ungewissheit zu heben, ist es nothwendig, seine Entfernung von wenigstens vier anderen, festen Punkten im Raume, welche ein körperliches Eck bilden, zu kennen. In Ruhe muss sich ein materieller Punkt auch dann schon befinden, wenn er seinen Abstand von nur drei festen Punkten, welche ein Dreieck bilden, unverändert beibehält. Er befindet sich dagegen im Bewegungszustande, wenn seine Entfernung auch nur von einem dieser Punkte einer stetigen Aenderung unterworfen ist.

Absolut feste und dabei sinnlich wahrnehmbare Punkte kennt man nicht. Die Bezeichnungen von Ruhe oder Bewegung haben daher immer nur eine relative Bedeutung.

Ein Punkt an der Erdoberfläche, z. B. unter dem 50. Breitegrade, legt wegen der Umdrehung der Erde um ihre Axe in jeder Secunde ungefähr 920 Fuss Weg zurück. Gleichwohl kann man diesen Punkt als ruhend betrachten, wenn er seine Lage zu anderen mit der Oberfläche der Erde fest verbundenen Punkten nicht ändert. Es ist relative Ruhe. Eine Kanonenkugel, die unter derselben Breite mit 920 Fuss Geschwindigkeit von Osten nach Westen getrieben wird, befindet sich beziehungsweise zu denselben festen Punkten der Erde in Bewegung. In der That hat sie sich nach Verlauf einer Secunde um 920 Fuss von ihrem Ausgangspunkte entfernt; da aber dieser in derselben Zeit einen eben so grossen Weg von Westen nach Osten zurückgelegt hat, so ist es klar, dass die Kugel, wenn man ihren Ort auf die Erdpole und die Sonne bezieht, wirklich in Ruhe geblieben ist.

Ein Körper kann sich also, je nach den Ausgangspunkten der Vergleichung zu gleicher Zeit in Ruhe und in Bewegung befinden. Die Erfahrung lehrt, dass ein Körper auf der wagerechten Oberfläche der Erde sich mit gleicher Leichtigkeit nach allen Richtungen bewegen kann, also ganz unabhängig von der Bewegung der Erde selbst, welche er mit allen übrigen Erdkörpern theilt. Die Kugel z. B., welche in einer Secunde um 920 Fuss von Osten nach Westen fortgeschritten ist, würde, durch dasselbe Pulver getrieben, in derselben Zeit einen eben so grossen Weg in östlicher oder in jeder anderen Richtung zurücklegen können.

Man erkennt aus dieser und aus ähnlichen Erfahrungen, dass jeder Körper die Fähigkeit besitzt, an mehreren Bewegungen zugleich Theil zu nehmen, und zwar an jeder derselben als ob er nur dieser ausschliesslich gehorche.

Die Bewegungen der Körper gehen im Raume und in der Zeit vor sich. Die Linie, welche ein materieller Punkt während seiner Bewegung beschreibt, heisst seine Bahn. In Beziehung auf den Raum kann die Bahn eine gerade oder eine krummlinigte sein. In so weit dieselbe als gerade angesehen werden darf, heisst die je zwei Punkte derselben verbindende gerade Linie: die Richtung der Bewegung. Bei krummen Linien kann jedes Element derselben, so weit es mit der Berührungslinie eines Punktes zusammenfällt, als eine Gerade angenommen werden. Die krummlinigte Bewegung ist daher eine Bewegung mit stetig veränderlicher Richtung.

Mit Beziehung auf die Zeit kann die Bewegung gleichförmig oder ungleichförmig sein.

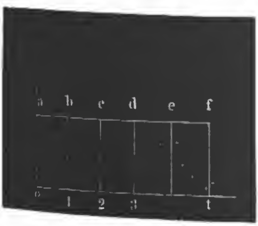
Gleichförmige Bewegung. — Bei der gleichförmigen Bewegung werden gleiche Wege in gleichen Zeiten beschrieben, oder die Wege verhalten sich wie die Zeiten. Die Wegesstrecke für jede Zeiteinheit, z. B. für die Secunde, heisst Geschwindigkeit.

Die Beziehungen zwischen Zeit, Weg und Geschwindigkeit bei der gleichförmigen Bewegung sind durch die einfache Gleichung

$$S = VT$$

dargestellt. Sie drückt aus, dass der Weg gefunden wird, wenn man die Geschwindigkeit mit der Bewegungszeit multiplicirt.

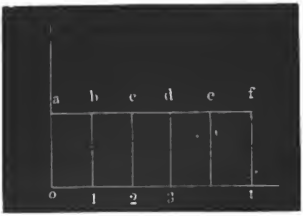
Fig. 175.



Ein sehr empfehlenswerthes Mittel, das Gesetz einer Bewegung anschaulich zu machen, bietet die graphische Darstellung. Die Zeiten werden auf einer geraden, wagerechten Linie als proportionale Abschnitte (Abscissen) derselben aufgetragen, so dass den verflossenen Zeiten 1, 2, 3, . . . t die Längen der Linien: o bis 1, o bis 2, o bis 3, o bis t (Fig. 175) ent-

sprechen. Die den verschiedenen Zeitpunkten zugehörigen Geschwindigkeiten werden ebenfalls durch gerade Linien dargestellt, welche man von den entsprechenden Punkten der wagerechten Linie *ot* senkrecht erhebt (Ordinaten). Die Endpunkte *a*, *b*, *c* u. s. w. dieser Senkrechten, welche das Verhältniss der Geschwindigkeit ausdrücken, verbindet man dann durch eine Linie. Das Gesetz der gleichförmigen Bewegung ist hiernach durch eine gerade Linie versinnlicht, welche mit der Linie der Zeiten (der Abscissenaxe) parallel fortschreitet. Der Flächeninhalt des Parallelogramms *aotf* ist gleich dem Producte der Geschwindigkeit *ao*, multiplicirt mit der verflossenen Zeit *o t*, und entspricht also dem bei gleichförmiger Bewegung beschriebenen Wege. Gleichförmige Bewegungen sind die des Lichtes, des Schalls, der Erde um ihre Axe, des Zeigers einer richtig gehenden Uhr. Annähernd gleichförmig sind die Bewegungen der meisten rotirenden Maschinen, wie der Mühlräder u. s. w.

Fig. 176.

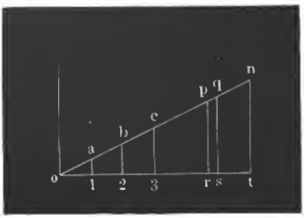


Ungleichförmige Bewegung. — Die Bewegung eines materiellen Punktes ist ungleichförmig, wenn derselben (im Sinne der graphischen Darstellung genommen) zu verschiedenen Zeiten ungleiche Geschwindigkeiten zugehören. Fig. 177 bezeichnet den besonderen Fall einer ungleichförmigen Bewegung, bei welcher die Geschwindigkeit in gleichen auf einander folgenden Zeittheilen um gleich viel zunimmt; d. h. für die Grundbedingung

$$V = ct; \quad (1)$$

wo V die Endgeschwindigkeit nach der Zeit t und c die Geschwindigkeitszunahme von einer Secunde zur anderen bezeichnet. Verbindet man die Endpunkte a, b, c, ..n verschiedener auf einander folgender, das Verhältniss der Geschwindigkeiten ausdrückender Ordinaten, so entsteht die von der Abscissenaxe ansteigende gerade Linie *on*. Die auf einem beliebigen Punkte *r* der Abscissenaxe errichtete Senkrechte *rp* giebt die der Zeit *o r* entsprechende Geschwindigkeit. Man kann, ohne die vorher gestellte Grundbedingung merklich zu stören, annehmen, dass in dem folgenden unendlich kurzen Zeitraume (in dem Zeitelemente) *rs* die Geschwindigkeit *rp* unverändert bleibe. Der Flächeninhalt $rp \times rs$ ist dann ein Ausdruck für die Grösse des während des Zeitraumes *r s* beschriebenen Weges. Dasselbe gilt für jede

Fig. 177.



andere unendlich kleine Periode der Bewegung. Alle so erhaltenen kleinen Flächen aneinander gereihet bilden das Dreieck otn, um so genauer, je kürzer die Zeiträume rs gewählt worden waren. Sein Flächeninhalt $\frac{ot \, . \, tn}{2}$ enspricht folglich dem ganzen in der Zeit t beschriebenen Wege S. Derselbe wird gefunden, indem man die Hälfte der Endgeschwindigkeit mit der ganzen Bewegungszeit multiplicirt. Oder es ist:

$$S = \frac{V \, . \, t}{2}; \qquad (2)$$

Man kann auch statt V oder t die Werthe dieser Zeichen aus (1) setzen. Man erhält dann im ersten Falle:

$$S = \frac{c}{2} \, t \, . \, t; \qquad (3)$$

Im zweiten Falle:

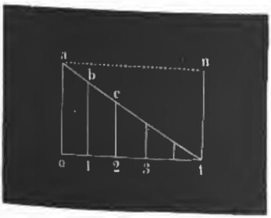
$$S = \frac{V \, . \, V}{2 \, c}; \qquad (4)$$

Die eine dieser abgeleiteten Gleichungen lehrt, dass für ungleiche Bewegungszeiten die Wege sich verhalten wie die Quadrate der Zeiten; die andere sagt aus, dass für ungleiche Endgeschwindigkeiten die denselben zugehörigen Wege sich verhalten wie die Quadrate dieser Geschwindigkeiten.

Die Bewegungsform, deren Gesetz in den vorhergehenden vier Gleichungen ausgedrückt ist, wird die gleichförmig beschleunigte Bewegung genannt.

Angenommen, dass die Geschwindigkeit einer bereits vorhandenen Bewegung in gleichen auf einander folgenden Zeittheilen um gleichviel vermindert werde, so entsteht die gleichförmig verzögerte Bewegung. Ihre graphische Darstellung aot (Fig. 178) lässt auf den ersten Blick erkennen, dass sie gerade das Umgekehrte der vorher betrachteten Bewegungsart ist, und durch dieselben Formeln ausgedrückt werden kann, sobald man nur $oa = V$ jetzt als Anfangsgeschwindigkeit, und dieselbe nach der Zeit $ot = t$ als erloschen ansieht.

Fig. 178.



Man kann die gleichförmig verzögerte Bewegung auch als eine gleichförmige betrachten, von welcher eine gleichförmig beschleunigte in Abzug kommt. Erstere ist in der graphischen Darstellung (Fig. 178) durch das Parallelogramm $aont$, die in Abzug kommende beschleunigte Bewegung durch das Dreieck ant vorgestellt.

Der freie Fall der Körper ist erfahrungsmässig (streng genommen

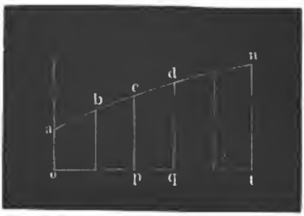
nur im luftleeren Raume) eine gleichförmig beschleunigte Bewegung. Die Bewegung eines senkrecht aufwärts geschleuderten Körpers ist gleichförmig verzögert. Auch die Bewegung eines auf wagerechter Eisenbahn, mit Anfangsgeschwindigkeit sich selbst überlassenen Wagens kann als eine gleichförmig verzögerte Bewegung angesehen werden.

Das Einzige, wodurch verschiedene gleichförmig beschleunigte oder verzögerte Bewegungen sich wesentlich unterscheiden, ist die Grösse c, das Maass der Geschwindigkeitszunahme oder Abnahme für eine Secunde Zeit.

Man nennt diese Grösse die Beschleunigung. Bei fallenden Körpern beträgt die Beschleunigung 9,8088 Metre oder 30,1958 Pariser Fuss. Wird dieser Werth, in runder Zahl 30 Fuss, an die Stelle von c in die obigen Formeln gesetzt, so kann man Alles, was bei fallenden Körpern Bemerkenswerthes vorkommt, durch Rechnung im Voraus bebestimmen. Ein schwerer Körper z. B., der bei lothrechtem Falle vier Secunden unterwegs war, muss, wie sich aus Formel (3) ergiebt, von einer Höhe von 240 Fuss herabgefallen sein. Formel (1) lehrt, dass er während dieser Zeit eine Geschwindigkeit von 120 Fuss erhielt. Von vier Fuss Höhe fällt ein Körper in wenig mehr als $^1/_2$ Secunde herab (3) und erreicht dadurch eine Geschwindigkeit von beinahe 16 Fuss (4). Wasser, das mit einer Ausflussgeschwindigkeit von 16 Fuss lothrecht aufwärts steigt, erreicht eine Höhe von nur vier Fuss. Ein mit 60 Fuss Geschwindigkeit ausfliessender Strahl kann sich bis zu 60 Fuss lothrecht erheben, u. s. w.

Wenn die Geschwindigkeit eines bewegten Körpers zwar veränderlich, die Zu- oder Abnahme aber nicht der Zeit proportional ist, so kann die Linie adn (Fig. 179), welche die Endpunkte der den Geschwindigkeiten entsprechenden Ordinaten verbindet, keine Gerade sein. Ein beliebiges sehr kleines Stück cd dieser Linie, welches dem sehr kurzen Zeitraume pq angehört, kann aber ohne Fehler als eine gerade Linie angesehen werden. Der Flächenraum $pcdq$ entspricht daher, nach den oben gegebenen Erläuterungen, dem während des Zeitraumes pq zurückgelegten Wege. Dieselbe Betrachtung lässt sich mit gleichem Rechte für jeden anderen kurzen Abschnitt der Zeit $ot = t$ in Anwendung bringen. Der Flächeninhalt der ganzen Figur $oant$ giebt folglich den ganzen in der Zeit t beschriebenen Weg. Dividirt man diesen Weg durch die Zeit, so nennt man den Quotienten $V = \frac{S}{t}$ die mittlere Geschwindigkeit dieser ungleichförmigen Bewegung. Es ist klar, dass derselbe Kör-

Fig. 179.



per mit der mittleren Geschwindigkeit gleichförmig fortschreitend denselben Weg zurücklegen würde, welchen er mit ungleichförmiger Bewegung wirklich beschrieben hat.

Ein Beispiel einer solchen ungleichförmigen Bewegung, welche zur Hälfte beschleunigt, zur anderen Hälfte verzögert, von der Ruhe ausgeht und wieder mit der Ruhe endigt, bietet der Schritt des Fussgängers. Das was man die Geschwindigkeit des Fortschreitens nennt, ist nur eine mittlere Geschwindigkeit. Da aber bei dem geübten Fussgänger die Schritte in gleichen Zeiträumen sich regelmässig wiederholen, so pflegt man seine Bewegung eine periodisch gleichförmige zu nennen. Auch der Auf- und Niedergang des Kolbens einer Dampfmaschine, die Umdrehung des Mondes um die Erde, der Erde um die Sonne sind periodisch gleichförmige Bewegungen.

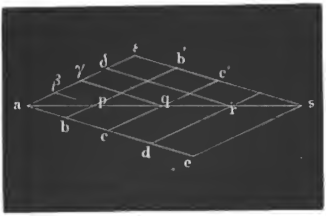
Zusammengesetzte Bewegungen. — Materielle Punkte können, wie schon früher hervorgehoben wurde, gleichzeitig verschiedenen Bewegungsrichtungen folgen, und zwar einer jeden mit gleicher Freiheit. Eine Person auf einem Schiffe nimmt an allen Bewegungen desselben Theil, kann aber beziehungsweise zu ihrem Ort im Schiffe zugleich auch eine eigenthümliche Bewegung haben. Ein Erdkörper, bei vollkommen freier Beweglichkeit auf der Oberfläche der Erde, dreht sich doch mit ihr um ihre Axe und um die Sonne. — Ein Punkt an dem Umfange eines Wagenrades nimmt an der gradlinigt fortschreitenden Bewegung des Wagens Theil und dreht sich zugleich um die Radaxe. Die wirkliche Bahn seiner Bewegung ist bekanntlich weder geradlinigt noch ein Kreis, sondern eine Radlinie (Cykloïde).

Wenn mehrere Bewegungen, an welchen ein Körper Theil nimmt, in dieselbe gerade Linie fallen, so ist der zurückgelegte Weg, bezogen auf feste Punkte die ausserhalb der verschiedenen Bewegungssysteme liegen, gleich der algebraischen Summa der Wege, welche der Körper als Bestandtheil eines jeden einzelnen Systems beschreiben musste. — Ein Schiff z. B., das westlich die Welt umsegelt, macht während der Zeit seiner Reise eine Umwälzung weniger als andere, ruhende Erdkörper; es verspätet sich daher um einen ganzen Tag. Es kommt dagegen seiner eigenen Zeitrechnung nach um einen Tag früher zurück, wenn es die Reise in östlicher Richtung vollführt, weil es dann eine Umwälzung mehr gemacht hat.

Parallelogramm der Bewegungen. — Gesetzt, ein materieller Punkt werde gleichzeitig nach zwei verschiedenen Richtungen getrieben, die einen Winkel bilden, und man will die Bahn bestimmen, welche er wirklich verfolgt. Beide Bewegungen seien gleichförmig, so stelle man sich vor, dass die eine der vorgezeichneten Bahnen, z. B. $a\varepsilon$ (Fig. 180, a. f. S.) mit sich selbst parallel verrückt werde und dadurch in die Stellungen bb', cc', dr gelange, während der darauf fortschreitende Punkt gleichzeitig die Orte β, γ, δ erreicht. Es ist dann klar,

dass der bewegte Punkt sich nach dem ersten Zeitabschnitte in p, nach dem zweiten in q, nach dem dritten in r befinden muss. Der materielle Punkt, indem er beiden Bewegungen aufs Vollkommenste genügt, verfolgt also in Wirklichkeit die zwischen beiden liegende geradlinigte Bahn $apqr$. Diese Linie ist, wie man leicht erkennt, die Diagonale des Parallelogramms $adr\delta$, dessen Seiten ad und $a\delta$ den Wegen entsprechen, welche der materielle Punkt in derselben Zeit zurückgelegt haben würde, wenn er ausschliesslich nur der einen oder nur der anderen dieser Richtungen hätte folgen können. — Die Linie ar nennt man die mittlere, die Linien $a\delta$ und ad die Seitenbahnen des bewegten Punktes. Aus diesem Satze fliesst eine sehr einfache Regel: zwei Bewegungen nach verschiedenen Richtungen, welchen ein materieller Punkt gleichzeitig gehorchen soll, zu einer einzigen zusammenzusetzen. Man trage die beiden Bewegungsrichtungen von dem Ausgangspunkte der Bewegung als gerade Linien auf, messe auf jeder derselben die der Bewegungszeit entsprechende Wegeslänge ab und ergänze das Parallelogramm auf den so gefundenen Seiten desselben. Die Diagonale dieses Parallelogramms zeigt zugleich die Richtung und Grösse des gesuchten mittleren Weges.

Fig. 180.



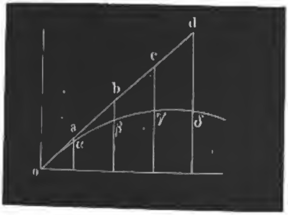
Auf dieselbe Weise kann man eine Bewegung von bekannter Grösse in ihre Seitenbewegungen zerlegen, d. h. deren verhältnissmässige Grössen ableiten, sobald nur ihre Richtungen gegeben sind, oder auch ihre Richtungen bestimmen, sobald man die Grössen derselben kennt.

Diese Regeln gelten übrigens nicht bloss für gleichförmige Bewegungen, sondern für Bewegungen aller Art, in so fern nur beide von demselben Gesetze abhängig, z. B. beide in gleicher Weise beschleunigt oder verzögert sind.

Krummlinigte Bewegung. — Wenn ein materieller Punkt gleichzeitig nach zwei Richtungen getrieben wird und diese beiden Bewegungen von verschiedenen Gesetzen abhängig sind, so ist seine wirkliche Bewegungsbahn stets eine krumme Linie. So verhält es sich z. B. mit der Wurfbewegung und mit der Bahn des ausfliessenden Wassers, wenn dieselben nur im geringsten aus der Senkrechten abweichen. Ein Körper, der in der Richtung von o nach d mit der Geschwindigkeit $v = oa$ (Fig. 181) geschleudert wird, sollte in den auf einander folgenden Secunden die Weges-Strecken oa, ab, bc u. s. w. zurücklegen, allein da er im Raume schwebend, zugleich dem Gesetze des Falls unterworfen ist, muss er nach dem ersten Zeittheile um eine Höhe $a\alpha$, nach zwei

Zeittheilen um die vierfache Höhe $b\beta$, nach drei Zeittheilen um die neunfache Höhe $c\gamma$ u. s. w. herabgesunken sein. Er wird sich daher zu den entsprechenden Zeitpunkten nicht in a, b, c u. s, w., sondern in $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ befinden. So entsteht eine gekrümmte Bahn, welche nach den Untersuchungen der Geometer in diesem besonderen Falle eine Parabel ist. Das anschaulichste Beispiel dieser Art Bewegungen bietet der ausfliessende Wasserstrahl. Kein Körper im freien Raume vermag sich nach Richtungen, die von der lothrechten abweichen, in gerader Linie fortzubewegen. Kanonenkugeln und Büchsenkugeln z. B., wie gross auch die Geschwindigkeit sei, mit der sie getrieben werden, müssen stets Bogenlinien beschreiben. Die gerade Verbindungslinie vom Ausgangspunkte bis zum Ziele ist daher keineswegs diejenige Richtung, nach welcher eine Kugel in Bewegung gesetzt werden muss, wenn sie das Ziel erreichen soll.

Fig. 181.



Masse und Kräfte. — Man bezeichnet mit dem Worte: Masse die Summe der materiellen Theile eines Körpers.

Alle Körpertheilchen und folglich auch ihre Summen, die Massen sind mit der Eigenschaft begabt, auf einander einzuwirken, sowohl bei derjenigen Annäherung, die man Berührung nennt, wie aus jeder noch so grossen Entfernung.

Die Ursache dieser Einwirkungen nennt man Kräfte.

Die Einwirkungen selbst bestehen entweder in Anziehung oder Abstossung, und äussern sich in beiden Fällen als Druck (Zug) in die auf einander wirkenden Massen.

Eines der gewöhnlichsten Hülfsmittel den Druck wahrzunehmen und zu messen, ist die Wage. Ihre Anwendung beruht auf dem eben so einfachen als leicht verständlichen Satze, dass zwei Drücke, die einander gleich und entgegengesetzt sind, ihre Wirkungen wechselsweise aufheben, oder, wie man sagt, sich das Gleichgewicht halten.

Der Bewegungszustand, d. h. die Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung eines materiellen Punktes oder auch einer Masse als Ganzes kann nur unter der Einwirkung der Kräfte, d. i. unter dem Einflusse anderer Massen oder Massentheile, eine Aenderung erfahren. Dieses nur durch die Erfahrung erkannte Naturgesetz lässt sich auch in folgender Weise ausdrücken: Die Kräfte, unter deren Einflusse die Massentheile oder eine Masse als Ganzes sich befinden, haben stets ausserhalb derselben ihren Sitz.

Eine Körpermasse, die dem thätigen Einflusse anderer Körper entzogen ist, heisst träge.

Die träge Masse für sich ist unfähig, sich Ruhe oder Bewegung zu ertheilen. Dagegen gehorcht sie jeder äusseren Einwirkung mit gleicher Vollständigkeit. Dieses wichtige Naturgesetz, das **Gesetz der Trägheit**, steht mit dem vorher ausgesprochenen, wie man leicht sieht, in einem unmittelbaren und nothwendigen Zusammenhange, ja es ist im Grunde eines und dasselbe. Um die Ueberzeugung zu befestigen, dass seine Geltung eine allgemeine sein muss, erinnere man sich, dass die Bedeutung der Zustände von Ruhe und Bewegung nur relativ ist, und dass Herstellung der Ruhe aus der Bewegung eigentlich nichts anderes ist, als Hervorbringung einer gleich starken Bewegung im entgegengesetzten Sinne. Uebrigens bieten sich als Belege für die Richtigkeit dieses Gesetzes zahllose Thatsachen, sowohl solche, die uns im Leben ohne unser Zuthun entgegentreten, als auch andere, die wir künstlich hervorrufen. So findet man, dass die irgend einem Körper ertheilte Bewegung, wie die einer Büchsenkugel, eines geworfenen Steins, einer Billardkugel, eines Wagens auf der Eisenbahn, nicht unmittelbar erlischt, nachdem die wirkende Ursache entfernt wurde. Sie dauert vielmehr um so länger fort, je weniger nachweisbare Hindernisse sich derselben entgegensetzen.

Körper, die man aus einem Schiffe, die man aus einem Wagen fallen lässt, nehmen an der früheren Bewegung Theil, indem sie zugleich dem Fallgesetze gehorchen. Körper, die man senkrecht aufsteigen lässt, fallen auf den Ausgangspunkt zurück, behalten also die Umdrehungsgeschwindigkeit der Erdoberfläche bei, ungeachtet ihr Zusammenhang mit den festen Theilen derselben gelöst worden war. Eine Person, die bei schneller Bewegung plötzlich an den Füssen aufgehalten wird, stürzt nach vorn, weil die Bewegung ihres Oberkörpers fortdauert, u. s. w.

Die Einwirkungen zwischen zweien Körpermassen sind immer wechselseitig und an Grösse gleich. Häufig wird dieser Satz auch in folgender Weise ausgesprochen: Wirkung und Gegenwirkung sind gleich. Logisch richtiger würde man sagen: Druck und Gegendruck sind gleich. Jedenfalls ist dies der Sinn des Princips. Das Stattfinden dieses Naturgesetzes ist gleich dem der beiden zuvor genannten, die aus der Beobachtung gefolgert worden; zusammen bilden sie die wichtigste Grundlage der Bewegungslehre.

Ein aufgehängter Faden wird durch ein am unteren Ende befestigtes Gewicht gespannt, d. h. er äussert an allen Punkten seiner Länge bis zum Aufhängepunkte, einen dem Zuge nach unten genau gleichen Gegenzug. Denn wäre es nicht der Fall, so würde die Masse des angehängten Gewichtes entweder abwärts oder aufwärts bewegt werden müssen. Aus gleichem Grunde erfährt der auf einem Brete liegende schwere Körper, in Folge der elastischen Spannung dieser Unterlage einen seinem eigenen Gewichte gleichen Gegendruck. Wer einen Gegenstand, z. B. einen Stein, in der Hand trägt, übt einen entsprechenden Gegendruck durch die Muskelkraft. Wird durch rasche Bewegung der Hand der

Druck gegen die Masse des Steins vergrössert und dieser dadurch endlich fortgeschleudert, so ist nach dem Urtheile des Gefühls auch der Gegendruck des Steins, so lange er noch mit der Hand in Berührung geblieben war, grösser geworden als sein Gewicht. Der durch die Luft fliegende Stein drückt auf dieselbe und schiebt sie dadurch zur Seite; aber genau mit demselben Drucke wirkt die Luft gegen den Stein und entzieht ihm eben dadurch allmälig seine Bewegung.

Zwei Schiffe im offenen Wasser können nicht von einander abgestossen oder, wenn sie entfernt von einander stehen, zu einander gezogen werden, ohne dass nicht beide gleichzeitig denselben Druck im entgegengesetzten Sinne erfahren, und ohne dass nicht beide zugleich dadurch bewegt werden.

Alle Körper in der Natur ziehen einander an. Die allgemeine Ursache dieses Verhaltens, als Eigenschaft der Materie betrachtet, nennt man *Gravität*. Die Stärke dieser wechselseitigen Anziehung zweier Körper steht im zusammengesetzten Verhältnisse ihrer Massen und vermindert sich bei zunehmendem Abstande. Bei Kugeln steht sie im umgekehrten Verhältnisse zum Quadrate des Abstandes ihrer Mittelpunkte. Z. B. die Kraft, womit die Erde auf den Mond oder umgekehrt der Mond auf die Erde einwirkt, verhält sich wie die Erdmasse, multiplicirt mit der Mondmasse. Diese Kraft von der Erde gegen einen Theil der Mondmasse ausgeübt, ist 60mal 60mal kleiner als diejenige Kraft, womit die Erde auf einen gleich grossen Massentheil an ihrer Oberfläche einwirkt, weil der Mond 60mal weiter entlegen ist, als die Oberfläche der Erde von ihrem Mittelpunkte.

Die zwischen der Erdmasse und ihren Theilen stattfindende wechselseitige Anziehung wird insbesondere die *Schwere* genannt. Der Druck, welchen die Erdkörper in Folge der Schwere erfahren, ist ihr *Gewicht*. Diesen Druck äussern sie im Ruhezustande gegen ihre Unterlagen, folglich gegen die Erde, denselben Druck empfangen sie wieder zurück. Die Einwirkung zwischen der Erde und jedem einzelnen Erdkörper ist also wechselseitig von gleicher Stärke.

Der Bewegungszustand der trägen, d. h. von äusseren Einflüssen freien Körpermasse ist die *gleichförmige, geradlinigte Bewegung*. Denn jede Veränderung der Geschwindigkeit setzt eine Ursache, also die Einwirkung einer Kraft, einen Druck voraus.

Kräfte, die durch den Druck, welchen sie in die Masse eines Körpers ausüben, Geschwindigkeit erzeugen oder vergrössern, nennt man *beschleunigende Kräfte*.

Kräfte, unter deren Einfluss eine vorhandene Geschwindigkeit vermindert wird, werden *verzögernde Kräfte* oder auch *Widerstände* genannt.

Es ist nach dem Vorausgehenden klar, dass die Aenderungen im Bewegungszustande eines Körpers, die Zunahme oder Abnahme der Geschwindigkeit, im geraden Verhältnisse stehen zur Thätigkeit der wir-

kenden Kräfte und dass daher die Grösse der einen durch die der anderen unmittelbar gemessen werden kann. Sehen wir z. B., dass bei einem fallenden Körper die Geschwindigkeit sich stetig vergrössert, so müssen wir schliessen, dass der Druck, welchen die Schwere der Masse des ruhenden Körpers einprägt, auch während der Bewegung fortdauert, dass derselbe gleichsam die bewegte Masse begleitet. Wenn ferner für gleiche Zeiträume immer gleich grosse Zunahmen der Geschwindigkeit beobachtet werden (S. 71), so folgt mit derselben inneren Nothwendigkeit, dass jener Druck, dass das Gewicht des fallenden Körpers eine von der Geschwindigkeit seiner Bewegung ganz unabhängige, stets mit unveränderlicher Stärke wirkende Grösse ist.

Bewegende Kräfte, welche sich in ähnlicher Weise verhalten, wie in diesem Beispiele die Schwere, nennt man gleichförmig beschleunigende Kräfte.

Bei steigenden Körpern äussert sich die Schwere als gleichförmig verzögernder Widerstand. Auch die Reibung auf glatten Bahnen, z. B. auf Eisenbahnen und zwischen den Maschinentheilen, kann man als eine gleichförmig verzögernde Kraft betrachten.

Die jedesmalige Beschleunigung einer Körpermasse (S. 72), wenn diese nach einander dem Einflusse verschiedener gleichförmig wirkender Kräfte ausgesetzt worden ist, zeigt das Verhältniss der Grössen dieser Kräfte. Findet man z. B., dass ein Wagen auf wagerechter Eisenbahn, bei einer Anfangsgeschwindigkeit von 40 Fuss sich selbst überlassen, nach 400 Secunden zur Ruhe gekommen ist, so beträgt die dem Reibungswiderstande entsprechende Beschleunigung (eigentlich Verzögerung) $\frac{40}{400} = \frac{1}{10}$ Fuss. Derselbe Wagen durch sein Gewicht, im freien Falle beschleunigt, würde in einer Secunde 30 Fuss Geschwindigkeit gewinnen. Der beobachtete Reibungswiderstand verhält sich daher zum Gewichte des Körpers wie $\frac{1}{10} : 30$ oder wie $1 : 300$.

Die meisten Bewegungen, welche man beobachtet, sind ungleichförmig beschleunigte oder verzögerte. Es ist indessen einleuchtend, dass die der ganzen Geschwindigkeits-Zunahme oder Abnahme entsprechenden Kraftäusserungen zusammen genommen genau eben so gross sein müssen, als die einer gleichförmig fortwirkenden Kraft, welche dieselbe Geschwindigkeit in derselben Zeit zu erzeugen oder im anderen Falle zu verzehren vermöchte. Die ganze Veränderung der Geschwindigkeit, dividirt durch die Bewegungszeit, d. i. die mittlere Beschleunigung, ist daher ein Ausdruck für die mittlere Grösse einer unregelmässig thätigen Kraft. So liesse sich z. B. die mittlere Grösse der Muskelkraft oder die des Pulvers, während einer gewissen Zeit, aus der Geschwindigkeit ableiten, welche durch diese Kräfte einer Masse von gegebener Grösse in derselben Weise ertheilt worden war.

Durch die Schwere werden im luftleeren Raume alle Körper gleich

beschleunigt, denn alle beschreiben in gleichen Zeiten gleiche Fallräume. Da nun nach dem Gesetze der Trägheit gleich grosse Massen eines gleichen Druckes bedürfen, um in gleichen Zeiten gleiche Geschwindigkeiten annehmen zu können, so müssen nun auch umgekehrt gleiche Gewichte gleiche Quantitäten materieller Theile enthalten.

Das allgemeine übliche Verfahren, die Grösse der Masse verschiedener Körper zu vergleichen, das Abwägen, ist also zugleich auch ein wissenschaftlich begründetes Hülfsmittel zur Erreichung dieses Zweckes. A priori war dies keineswegs vorauszusetzen. Auch ist die Schwere, soweit bekannt, die einzige Naturkraft, welche sich auf diese Weise verhält.

Masse und Gewicht eines Körpers dürfen gleichwohl nicht als eins und dasselbe betrachtet werden. Denn während die Masse unveränderlich ist, ändert sich das Gewicht, wie schon früher hervorgehoben wurde (S. 77), mit dem Abstande vom Mittelpunkte der Erde, und ist z. B. in der Entfernung des Mondes 3600mal kleiner als an der Erdoberfläche, Aber selbst auf der letzteren ist es nicht überall gleich. Es vermehrt sich merklich vom Aequator gegen die Pole hin und vermindert sich bei senkrechter Erhebung der Körper. Diese Aenderungen lassen sich freilich nicht durch die Wage nachweisen, weil sie sich in gleicher Weise auf die Gewichtsteine und die abzuwägenden Körper erstrecken. Man erkennt sie dessen ungeachtet mit voller Sicherheit aus der veränderlichen Beschleunigung der Schwere an verschiedenen Punkten der Erde.

Man pflegt als Einheit der Kraft diejenige Kraft zu bezeichnen, welche in einer beliebigen Körpermasse einen der Gewichtseinheit gleichen Druck erzeugt. Z. B. einen Druck gleich dem von 1 Pfund oder 1 Grm. Gewicht.

Einheit der Masse ist diejenige Masse, welche unter dem durch die Krafteinheit bewirkten Drucke eine Beschleunigung gleich der Längeneinheit erfährt; oder auch diejenige Masse, deren Beschleunigung in Längeneinheiten (z. B. in Centimetern) gemessen, durch dieselbe Zahl ausgedrückt ist, wie der thätige Druck, gemessen in Gewichtseinheiten (z. B. in Grammen).

Die Beschleunigung der Masseneinheit wird hiernach gefunden, indem man den Druck durch die Masse dividirt. Oder es ist:

$$c = \frac{P}{M}; \qquad (\alpha)$$

Mit gleichem Rechte darf man aber auch setzen:

$$M = \frac{P}{c};$$

d. h., um die Masse eines durch eine gegebene Kraft P bschleunigten Körpers zu bestimmen, hat man die Grösse der Kraft, diese nach Gewichtseinheiten gemessen, durch die Beschleunigung, welche sie in der Masse erzeugte, zu dividiren.

Soll die Masse eines Körpers aus seinem Gewichte abgeleitet wer-

den, so muss dieses, wie aus der vorhergehenden Erörterung hervorgeht, durch die Beschleunigung der Schwere, $g = 980{,}88$ Centimeter dividirt werden. Es sei im Allgemeinen p das gefundene Gewicht, so ist

$$M = \frac{p}{g}.$$

Setzt man diesen Ausdruck für M in die Gleichung (α), so ergiebt sich:

$$c = g\,\frac{P}{p}; \qquad (\beta)$$

Man findet die Beschleunigung, welche eine Kraft P in einer Körpermasse, deren Gewicht p beträgt, hervorbringt, indem man die bewegende Kraft durch das Gewicht des Körpers dividirt und den Quotienten mit der Beschleunigung der Schwere multiplicirt.

Maass der Wirkung bewegender Kräfte. In dem Vorstehenden sind verschiedene Mittel erläutert worden, die Grösse bewegender Kräfte zu messen. Diese Grösse ist immer gleich dem Drucke, welchen sie in ihre Träger, die Körpermassen, äussern. Die Grösse einer Kraft darf aber nicht mit der Grösse ihrer Wirkung verwechselt werden. Beide können nicht gleich sein, weil sonst jeder Druck, jede ruhende Kraft selbst eine Wirkung wäre.

Unter der Wirkung (Effect) einer Kraft versteht man das Ergebniss ihrer Thätigkeitsäusserungen. Kräfte sind thätig, sie arbeiten nur dann, wenn sie ihre Angriffspunkte in ihrer Richtung verrücken. Ein noch so grosses Gewicht durch eine Widerlage gehalten, ist wirkungslos; die Schwere einer auf wagerechter Ebene fortrollenden Kugel ist ebenfalls wirkungslos, weil der Körper im Sinne der Schwere ruht, denn er nähert sich weder, noch entfernt er sich vom Mittelpunkte der Erde.

Der in eine Körpermasse ausgeübte Druck ist nur eine der Bedingungen zur Hervorbringung einer Wirkung, eine zweite eben so nothwendige Bedingung ist, dass Raum für die Bewegung in der Richtung der Kraft gegeben sei, und dass diese Bewegung auch wirklich erfolge. Während ihrer Dauer muss auch der Druck fortdauern. Die Kraft, indem sie thätig ist, begleitet also gleichsam die Masse, deren Bewegung sie zu beschleunigen oder zu verzögern strebt. Man muss sie als abgenutzt betrachten, ihre Wirksamkeit ist erschöpft, sobald die Bedingungen für die Fortdauer des Druckes nicht mehr vorhanden sind, oder auch wenn für die Fortdauer der Bewegung in dem angegebenen Sinne der Spielraum fehlt.

So ist die Wirksamkeit eines fallenden Gewichtes nicht nur durch die Grösse desselben, sondern durch diese und durch den Fallraum begrenzt. Ein mit der Hand geworfener Stein kann von dem Augenblicke an, da er die Hand verlässt, durch die Muskelkraft nicht weiter beschleunigt werden. Ebenso kann eine Kanonenkugel nur so lange an Geschwindigkeit gewinnen, als sie im Inneren des Rohres sich bewegend dem Drucke der sich entspannenden Gase ausgesetzt bleibt.

Die Abhängigkeit der gewonnenen Geschwindigkeit eines Körpers von dem in der Richtung der Kraft zurückgelegtem Wege ist, unter der Voraussetzung gleichförmig beschleunigender Kräfte, durch die Formel $2cS = V^2$ (S. 71) dargestellt. Vertauscht man c mit dem vorher dafür gefundenen gleichgeltenden Ausdrucke $c = g\,\frac{P}{p}$, so wird

$$V^2 = \frac{2g}{p} \cdot P \cdot S.$$

Man erkennt hieraus, dass die Grösse der Geschwindigkeit, welche einer gegebenen Masse, deren Gewicht p ist, eingeflösst werden kann, in ganz gleichem Maasse durch die Kraft P und durch den Weg S bedingt ist. Ist der eine oder der andere dieser Factoren Null, so kann keine Wirkung hervorgebracht werden. Wird der eine verdoppelt oder verdreifacht u. s. w., so kann der andere in demselben Verhältnisse vermindert werden, ohne dass die Endgeschwindigkeit eine Aenderung erfährt. Das Maass der Wirksamkeit einer Kraft ist also durch $P \,.\, S$ durch das Product der Kraft in den in ihrer Richtung zurückgelegten Weg bestimmt. Dieses Product wird **Wirkungsgrösse**, **Arbeitsgrösse**, **Bewegungsmoment** der Kraft genannt.

Die Arbeitsgrösse einer thätigen Kraft oder das Product $P \,.\, S$ pflegt man durch den Ausdruck: **Fuss-Pfund** oder **Metre-Kilogramme** u. s. w. zu bezeichnen, so dass als Einheit der Arbeit das Product der Maasseinheit in die Gewichtseinheit betrachtet wird. Z. B. ein Gewicht von 30 Pfund, das von 10 Fuss Höhe herabfällt, erzeugt eine Arbeit von 300 Fuss-Pfunden. Diese Arbeit besteht hier in der Hervorbringung einer gewissen Geschwindigkeit. Dieselbe Geschwindigkeit hätte aber derselben Masse auch durch irgend welche andere Kraft eingeprägt werden können, vorausgesetzt nur, dass ihr dieselbe Arbeitsgrösse zu Gebote stand.

Das hier festgesetzte Arbeitsmaass bietet ein sehr einfaches Hülfsmittel, den Arbeitswerth verschiedener Betriebskräfte zu vergleichen. So findet man die Kraft des fliessenden Wassers, die nichts anderes ist, als die Kraft eines fallenden Gewichtes, indem man das ganze Gewicht des durch einen Bach oder Fluss strömenden Wassers mit dem verwendbaren Gefälle multiplicirt. Beträgt letzteres z. B. 10 Fuss, so hat man für jeden Cubikfuss oder für je 68 Pfund Wasser 680 Fuss-Pfund Arbeitsgrösse. — Zwei Arbeiter von gleicher Körperkraft werden beschäftigt, Lasten zu tragen. Der eine trägt jedesmal 30 Pfund auf 50 Fuss Entfernung, der andere in derselben Zeit nur 15 Pfund, aber 100 Fuss weit, so haben beide gleiche Leistungen vollbracht. Noch deutlicher wird dies aus der folgenden Betrachtung hervorgehen. Angenommen, beide Arbeiter tragen jedesmal die gleiche Last von 30 Pfund, der eine jedoch auf die Entfernung von 100 Fuss, der andere, in der halben Zeit, nur 50 Fuss weit, so wird am Ende der Arbeitszeit derjenige, der den kürzeren Weg zurückzulegen hatte, bei genau gleicher Anstrengung die

doppelte Last fortgeschafft haben. Seine Leistung entspricht der Last 2 multiplicirt mit dem Wege 1; die des anderen der Last 1 multiplicirt mit dem Wege 2.

Gleichgewicht. Es ist einleuchtend, dass dieselbe Arbeitsgrösse, welche erfordert wird, einer Körpermasse eine gewisse Geschwindigkeit zu ertheilen, von Neuem, aber in entgegengesetztem Sinne verwendet werden muss, wenn derselben Körpermasse diese Geschwindigkeit wieder entzogen werden soll. Denkt man sich daher zwei Kräfte so gerichtet, dass ihre Wirkungen, innerhalb ein und desselben Zeitraums, im Ganzen sowohl wie in jedem noch so kleinen Abschnitte desselben, an Grösse gleich und einander entgegengesetzt sind, so muss der Körper, gegen welchen ihre Wirksamkeit gerichtet ist, in dem Zustande, in welchem er sich gerade befindet (es sei Ruhe oder Bewegung) unverändert verharren; er muss sich wie eine träge Masse verhalten. Man sagt in diesem Falle: die beiden Kräfte halten einander im Gleichgewichte.

So steht bei einem Dampfwagen auf wagerechter Bahn, nachdem die Bewegung gleichförmig geworden ist, die Dampfkraft mit dem Widerstande der Reibung im Gleichgewichte. Denn wird die Wirkung des Dampfes unterbrochen, so kommt der Wagenzug durch die Arbeit der Reibung, welche seine Bewegung verzögert, allmälig zur Ruhe. Dieselbe Arbeit muss also von dem Dampfe in derselben Zeit geleistet werden, wenn die einmal gewonnene Geschwindigkeit gleichförmig erhalten werden soll. Dieses Arbeitsmaass ist fortdauernd, das zur Erzeugung der Bewegung aber nur vorübergehend erforderlich.

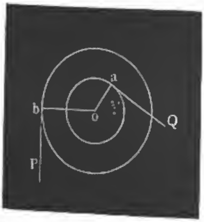
Ebenso halten gleiche Gewichte, an beiden Seiten einer Rolle an Fäden herabhängend, einander das Gleichgewicht; denn bei eintretender Bewegung müssen beide nothwendig gleiche Wege, aber in entgegengesetztem Sinne zurücklegen, beide folglich in gleicher Zeit gleich grosse, aber entgegengesetzte Arbeit leisten. Ersetzt man das eine Gewicht durch eine andere Kraft, z. B. durch die der Muskeln, so kann das andere frei herabhängende Gewicht als Maass dieser Kraft gelten, vorausgesetzt nur, dass entweder gar keine Bewegung stattfindet, oder dass die wirklich vorhandene gleichförmig bleibt. Dieser Satz bleibt wahr, ob die Richtungen beider Kräfte gleichlaufend sind, oder ob sie einen Winkel bilden, vorausgesetzt nur, dass beide ihrem Träger (der zu bewegenden Masse) gleiche Beschleunigung in entgegengesetztem Sinne gleichzeitig einzuflössen suchen; denn ist diese Bedingung erfüllt, so müssen beide Kräfte stets gleiche Arbeit erzeugen.

Hebel. Gleichgewicht kann auch zwischen Kräften von ungleicher Grösse stattfinden, wenn eine Anordnung getroffen ist, wodurch diese Kräfte, gegen einander in Wirksamkeit gesetzt, genöthigt werden, in gleicher Zeit immer eine gleiche mechanische Arbeit zu erzeugen, oder was dasselbe ist, wenn die Wege, welche sie jede in ihrer Richtung gleichzeitig beschreiben müssen, im umgekehrten Verhältnisse zu den Grössen der Kräfte stehen.

Dieser Bedingung des Gleichgewichtes ungleich grosser Kräfte kann vermittelst des **Hebels** genügt werden.

Mit dem Namen **Hebel** kann man eine jede um einen festen Punkt (**Stützpunkt**) oder um eine feste, gerade Linie (**Axe**) drehbare Vorrichtung bezeichnen, an welcher zwei Kräfte in der Weise zum Angriff kommen, dass sie Drehungen in entgegengesetztem Sinne zu bewirken streben. Eine gerade Linie vom Stützpunkte winkelrecht gegen die Richtungslinie der Kraft gezogen, heisst **Hebelsarm**, der Durchschnittspunkt beider Linien **Angriffspunkt der Kraft**. Letzterer beschreibt bei der Umdrehung um den Stützpunkt einen Kreis, dessen Radius der Hebelsarm ist. Den Hebel kann man sich daher, während er in Wirksamkeit ist, als ein System von zwei Kreisen (Fig. 182) vorstellen, welche um ihren gemeinschaftlichen Mittelpunkt drehbar sind und an deren Peripherien die Kräfte ihren Sitz haben. Es seien aQ und bP die Richtungslinien der Kräfte, also oa und ob die Hebelsarme. An welchen Stellen ihrer Richtungen die Kräfte (z. B. Gewichte) wirklich angebracht sein mögen, vorausgesetzt, dass diese Punkte (etwa durch Vermittelung gespannter Fäden) mit dem Hebel fest zusammenhängen, so ist es einleuchtend, dass der Druck, den die Kräfte ausüben, sich durch ihre Richtungslinien bis zu den Angriffspunkten a und b mit unveränderter Stärke fortpflanzt. Man ist also immer berechtigt, die Kräfte als unmittelbar an diesen Punkten angreifend zu betrachten. Man übersieht nun auf den ersten Blick, dass für jede Umdrehung des Hebels die Wege, welche die Kräfte zurücklegen, sich verhalten müssen wie die Peripherien der Kreise, an welchen sie thätig sind, und folglich auch wie die Halbmesser dieser Kreise. Der Bedingung gleicher Arbeitsgrössen ist daher genügt, sobald die Kräfte P und Q sich umgekehrt verhalten wie ihre Hebelsarme, nämlich wie die Halbmesser bo und ao; oder auch wenn

Fig. 182.



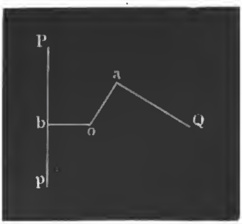
$$P \,.\, bo = Q \,.\, ao.$$

Jedes dieser Producte, einer Kraft in ihrem Hebelsarm, heisst: **statisches Moment**. Die Bedingung des Gleichgewichtes am Hebel erfordert also, dass die statischen Momente der einander entgegenwirkenden Kräfte gleich seien.

Der Hebel bildet, wie bekannt, die wichtigste Grundlage der meisten unserer Werkzeuge und Maschinen, jener zahlreichen und mannigfaltigen Vorrichtungen, deren wir uns bedienen, die Naturkräfte zu leiten und ihnen zur Erzielung nützlicher Wirkungen die zweckmässigsten Angriffspunkte zu verleihen. Auch die Bewegungen sowie der Gebrauch der Glieder des menschlichen und thierischen Körpers bieten eine Menge Beispiele der Anwendung des Hebels.

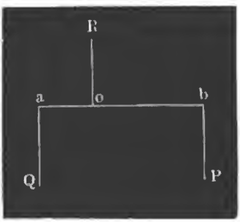
Wenn eine Kraft Q in der Richtung Qa (Fig. 183) gegen eine feste, um den Punkt o drehbare Körperverbindung in Wirksamkeit gesetzt und $Q \cdot oa$ ihr statisches Moment ist, so lehrt das Gesetz des Hebels, welcher Druck durch diese Kraft auf einen beliebigen anderen Punkt P desselben Systemes nach beliebiger Richtung Pp ausgeübt wird. Denn es werde bo winkelrecht vom Punkte o gegen die Linie Pp gezogen, so ist bo der Hebelsarm einer Kraft P, welche in der Richtung Pp wirksam, der Kraft Q das Gleichgewicht halten würde; $P = \frac{Q \cdot oa}{ob}$ ist folglich der gesuchte Druck. Es ist klar, dass bei zunehmender Grösse des Hebelsarms ob der an demselben erzeugte Druck sich vermindern, dass dagegen bei wirklich erfolgender Drehung der Drehungsbogen in demselben Verhältnisse zunehmen muss. Der Hebel gewährt also ein Hülfsmittel, gegebene Kräfte, indem man ihre Wirksamkeit an andere Angriffspunkte versetzt, zu verstärken, oder auch mit Aufopferung eines Theiles des Druckes den Spielraum ihrer Bewegung (die Geschwindigkeit) zu vergrössern, jedoch immer so, dass das ursprüngliche Maass der Arbeit unverändert bleibt.

Fig. 183.



Schwerpunkt. — Wenn zwei Gewichte (oder andere gleichlaufende Kräfte) P und Q (Fig. 184) von den Punkten b und a der geraden Linie ab sich um den Punkt o als Stützpunkt im Gleichgewichte halten, so üben sie auf diesen Punkt einen Druck gleich ihrer Summe, oder, was dasselbe sagt: die Stütze kann durch eine dritte Kraft $R = P + Q$, die von unten nach oben wirkt, ersetzt werden. Um dies zu beweisen, kann die folgende Betrachtung dienen. Man hat nach Voraussetzung:

Fig. 184.



$$Q \cdot ao = P \cdot bo;$$

es ist aber auch:

$$P \cdot ao = P \cdot ao;$$

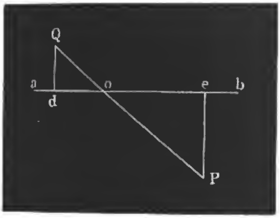
addirt man beide Gleichungen, so ergiebt sich:

$$(Q + P)\, ao = P\,(bo + ao) = P \cdot ab \qquad (\alpha).$$

Diese Gleichung drückt aus, dass, für den Fall einer Drehung um den Punkt a, die Kraft P am Hebelsarme ab der Kraft $R = P + Q$ am Hebelsarme ao das Gleichgewicht hält. Also die Kräfte P, Q und R an den Angriffspunkten b, a und o bedürfen zur Erhaltung des Gleichgewichtes keiner Stütze. Dieses Resultat wäre unmöglich, wenn nicht am Punkte o ein der Kraft R gleicher Druck auch nach unten thätig wäre.

Der Punkt o (Fig. 185), um welchen sich die beiden Gewichte im Gleichgewichte halten und auf welchen sie einen ihrer Summe gleichen Druck ausüben, nennt man auch ihren **Schwerpunkt**. Derselbe hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, dass bei der Drehung der Linie ab um diesen Punkt das Gleichgewicht ungestört bleibt, obschon die Hebelsarme der Gewichte sich verändern. Der Grund liegt darin, weil die neuen Hebelsarme oe und od in demselben Verhältnisse stehen wie die früheren ob und oa, also im umgekehrten der Kräfte, ganz sowie das Hebelsgesetz verlangt.

Fig. 185.



In der geraden Verbindungslinie der Angriffspunkte a und b zweier Gewichte von beliebiger Grösse muss sich immer ein Punkt o auffinden lassen, der die Eigenschaften ihres Schwerpunktes besitzt, in welchem man also den Druck beider Gewichte gleichsam concentrirt denken kann. Man findet den Abstand dieses Punktes von dem einen oder anderen der Angriffspunkte, z. B. vom Punkte a, indem man nach Gleichung (α) setzt:

$$ao = \frac{P \,.\, ab}{P + Q}.$$

Da man je zwei beliebige Gewichte so betrachten darf, als hätten sie in ihrem Schwerpunkte einen gemeinschaftlichen Angriffspunkt, so ergiebt sich als einfache Folgerung, dass auch 3, 4 und jede Anzahl schwerer Punkte einen gemeinschaftlichen Schwerpunkt haben müssen, kurz dass sich für jeden Körper ein Punkt vorfinden muss, in dem man sein ganzes Gewicht vereinigt sich vorstellen darf.

Die Mechanik giebt Regeln, die Schwerpunkte der Körper durch Rechnung zu bestimmen. Experimentel kann der Schwerpunkt eines jeden Körpers dadurch gefunden werden, dass man letzteren nach einander an zwei verschiedenen Punkten an einen Faden aufhängt. Die Richtungslinie des Fadens in der Ruhelage, durch die Masse des Körpers verlängert gedacht, muss jedesmal den Schwerpunkt enthalten. Der Durchschnittspunkt beider Linien bezeichnet folglich den Ort desselben.

Wenn der Schwerpunkt eines Körpers gehoben oder gesenkt wird, so ist die dadurch vollbrachte Arbeit gleich der Summe der gleichzeitigen Arbeiten aller schwerer Punkte, welche den Körper zusammensetzen. Dieser Satz bleibt auch dann wahr, wenn während der Bewegung die einzelnen Theile des Körpers ungleiche Wege beschreiben, wenn z. B. die Bewegung von einer Drehung um den Schwerpunkt begleitet war. Denn aus der Bedingung des Gleichgewichtes um den Schwerpunkt herum folgt nothwendig, dass wenn irgend einer der schweren Punkte

einen kleineren Weg zurücklegte, ein anderer von gleichem Werthe einen verhältnissmässig grösseren beschreiben musste u. s. f.

Man ist folglich zu der Behauptung berechtigt, dass die Arbeit, welche erfordert wird, einen Körper zu heben oder zu senken, gleich ist seinem Gewichte, multiplicirt mit dem senkrechten Höhenunterschiede des Schwerpunktes in beiden Lagen.

Befindet sich ein Körper in Bewegung, so kann Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit des Schwerpunktes nur durch solche Kräfte, die ausserhalb des Körpers ihren Sitz haben, geändert werden. Der Grund liegt darin, weil innere Kräfte (Anziehungen oder Abstossungen zwischen seinen Theilen), die etwa zur Thätigkeit kommen können, stets wechselseitig und an Grösse gleich sein müssen (S. 76). Man denke sich z. B. eine geladene Hohlkugel, die während der Wurfbewegung durch die Entzündung ihres Pulverinhaltes zersprengt werde, so werden allerdings die Stücke nach allen Richtungen auseinander fahren; indessen immer mit solchen Geschwindigkeiten, dass je zwei nach entgegengesetzten Richtungen fahrende Stücke, dem Hebelsgesetze genügend, sich fortdauernd um ihren früheren Schwerpunkt im Gleichgewichte zu halten vermöchten. Würden z. B. durch die Kraft des Pulvers nach einer Seite 20 Gramme, nach der entgegengesetzten Seite aber nur 10 Gramme getrieben, so würden sich die Geschwindigkeiten beider gleichzeitig durch gleiche Kräfte bewegten Stücke umgekehrt wie ihre Massen, also in unserem Falle wie 1 zu 2 verhalten. Dabei müsste jedes Stück als träge Masse seine ursprüngliche Geschwindigkeit in der Art beibehalten, dass dieselbe mit der neu gewonnenen sich nach dem Gesetze des Parallelogrammes der Bewegungen zusammensetzte. Es ist hierdurch einleuchtend, dass der Bewegungszustand des Schwerpunktes von diesen verschiedenen Einflüssen unberührt bleiben musste.

In gleicher Weise würde ein Mensch im Herabfallen von einem höher gelegenen Standorte durch die blosse Anstrengung der Glieder wohl die anfängliche Lage seines Körpers zu verrücken vermögen, aber vergeblich würde er sich bemühen, seinen Schwerpunkt aus der Lothlinie zu bringen oder dessen Fallgeschwindigkeit zu verändern.

Der Schwerpunkt eines Systemes von Körpern ist also derjenige Punkt, und zwar der einzige, dessen Lage von dem Einflusse innerer Kräfte völlig unabhängig ist. Seine Geschwindigkeit und Bewegungsbahn bezeichnet die des ganzen Systemes. So haben Erde und Mond, als zusammengehörige Weltkörper betrachtet, einen gemeinschaftlichen Schwerpunkt, um welchen beide sich drehen. Dieser Punkt ist es, der eine elliptische Bahn um die Sonne beschreibt.

Betrachten wir die Erde als Ganzes für sich. Die Lage ihres Schwerpunktes ist völlig unabhängig von allen auf ihr selbst vorgehenden Bewegungen. Z. B. der Fall eines Körpers gegen die Erde ist, mathematisch aufgefasst, eine Bewegung beider Körper gegen ihren ge-

meinschaftlichen Schwerpunkt, und zwar mit Geschwindigkeiten, die sich umgekehrt verhalten wie die beiden Massen.

Erst durch Einführung des Begriffes des Schwerpunktes sind wir in den Stand gesetzt, die ganz allgemeine Bedeutung des früher ausgesprochenen Satzes: dass der Bewegungszustand einer Körpermasse nur durch äussere Kräfte eine Aenderung erfahren könne, klar zu übersehen.

Gleichgewicht gestützter Körper. — Ein schwerer Körper kann sich nur dann in Ruhe befinden, wenn sein Schwerpunkt entweder unmittelbar gestützt ist, oder ein stützender Punkt in der durch den Schwerpunkt gehenden lothrechten Linie, in der Schwerlinie, sich vorfindet.

Körper, welche nur in einem Punkte oder in einer Linie gestützt sind, können zwar eine Ruhelage annehmen, aber ihr Stand ist in keinem Falle fest. Fallen Schwerpunkt und Stützpunkt zusammen, so halten sich die Theile des Körpers um diesen Punkt herum in jeder Lage mit gleicher Leichtigkeit im Gleichgewichte. Die geringste Kraft, ausserhalb des Schwerpunktes angreifend, erhält daher ein genügendes Moment, eine Drehung um diesen Punkt zu bewirken. Darauf beruht die grosse Beweglichkeit richtig centrirter Rollen und Räder.

Liegt der Stützpunkt unter dem Schwerpunkte, so muss der durch die geringste Schwankung aus der Ruhelage gebrachte Körper fortfahren, sich in demselben Sinne, in welchem er begonnen hatte, zu drehen. Er kehrt in die anfängliche Gleichgewichtslage nicht wieder zurück, weil sein durch die erste Verrückung des Schwerpunktes s (Fig. 186) erzeugtes statisches Moment (Drehungsmoment $G \,.\, c\,d$) die Fortbewegung in demselben Sinne begünstigt.

Fig. 186.

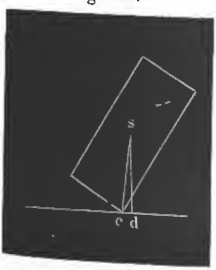
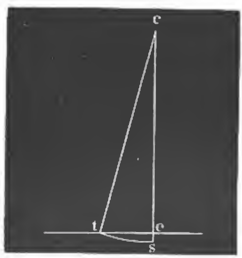


Fig. 187.



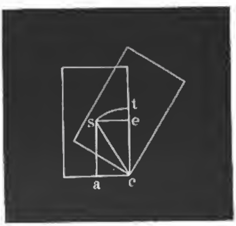
Ist der Stützpunkt oberhalb des Schwerpunktes angebracht, so genügt ebenfalls ein noch so geringer Druck p gegen den Schwerpunkt s und winkelrecht gegen die Schwerlinie $c\,s$ (Fig. 187) gerichtet, um eine Verrückung zu bewirken; denn dem Drehungsmomente $p \,.\, c\,s$ dieses Druckes ist, so lange die Linie $c\,s$ lothrecht bleibt, keine andere arbeitende Kraft entgegengesetzt. Gleichwohl besitzt der Körper in diesem Falle, wenn auch keine feste, doch eine gesicherte Lage; denn sowie er

aus der Ruhelage nur im geringsten entfernt, durch Drehung um den Punkt *c* z. B. nach *t* gelangt, gewinnt sein Gewicht *G* ein statisches Moment *G.te*, welches bei fortgesetzter Drehung mit der Grösse des Hebelarmes *te* fortwährend zunimmt und so endlich das Gleichgewicht herbeiführt. Nach Entfernung des Druckes *p* muss folglich der Körper in seine anfängliche Lage zurückkehren. In dieser Weise verhalten sich die hängenden Körper.

Standfähigkeit. — Aus den vorstehenden Erklärungen ergiebt sich schon deutlich, dass als wesentliche Bedingung des festen Standes eines Körpers erfordert wird, dass sein Gewicht von Anfang an ein statisches Moment besitze, welches sich der Drehung um einen beliebigen Punkt seiner Unterlage entgegensetzt. Dieser Bedingung ist bei einem Körper genügt, wenn derselbe wenigstens auf drei Punkten, die ein Dreieck bilden, ruht, und wenn die Schwerlinie in das Innere der Fläche dieses Dreieckes fällt.

Es sei z. B. *c* (Fig. 188) der Punkt, um welchen ein Körper *P* gedreht werden soll, *s* der Schwerpunkt desselben, *sa* die Schwerlinie, so widersteht der Körper mit dem Momente *P . ac*. Letzteres nennt man daher das Moment seiner Standfähigkeit. Findet die Drehung wirklich statt, so beschreibt der Schwerpunkt den Bogen *st*. So lange *s* innerhalb dieses Bogens bleibt, muss der Körper, sich selbst überlassen, in die frühere Lage zurückkehren; im Augenblicke seiner Ankunft in *t* ist aber seine Lage unsicher geworden, die Grenze der Standfähigkeit erreicht. Zugleich wurde der Schwerpunkt um den Höhenunterschied *te* senkrecht gehoben. *P . te* ist daher das Maass der Arbeit, um die Grenze der Standfähigkeit nach dieser Seite zu erreichen.

Fig. 188.



Die Standfähigkeit (Stabilität) eines Körpers wächst also nicht nur mit dem Gewichte, sondern auch mit der Höhe, zu welcher der Schwerpunkt während der Drehung gehoben werden muss. Diese Höhe ist aber um so bedeutender, je niedriger die anfängliche Lage des Schwerpunktes und je weiter der winkelrechte Abstand des Drehpunktes von der Schwerlinie.

Die Frage der Standfähigkeit ist von Wichtigkeit bei der Construction der Gestelle (Stative), welche zu den Geräthschaften des Chemikers gehören.

Wälzende Reibung. — Kugeln und Walzen, die auf ebener Fläche ruhen, sollten diese, mathematisch gesprochen, nur in einem Punkte oder in einer Linie berühren. In der Wirklichkeit sind aber selbst die glättesten Unterlagen nie so vollkommen abgeglättet, um nicht

dem darauf liegenden abgerundeten Körper eine *Berührungsfläche* darbieten zu können. Aus diesem Grunde besitzen Walzen immer eine geringe Standfähigkeit und setzen daher der Drehung einen merklichen Widerstand entgegen, welchen man (nicht sehr passend) den *Widerstand der wälzenden Reibung* nennt. Der Natur dieses Widerstandes gemäss vermindert er sich, gleiches Gewicht vorausgesetzt, je höher der Schwerpunkt liegt. Er steht daher bei Walzen und Rädern von ungleicher Grösse im umgekehrten Verhältnisse ihrer Halbmesser.

Gleitende Reibung. — Von der wälzenden Reibung hat man die gleitende zu unterscheiden, oder den Widerstand der bei dem *Fortschieben* eines Körpers über die Oberfläche eines anderen entsteht. Ein solcher Widerstand zeigt sich auch bei den glättesten Körperflächen, wenn sie, während sie über einander gleiten, gegen einander gedrückt werden; er findet statt ganz unabhängig von einer wechselseitigen Abnutzung oder einem Abreiben, und darf also nicht mit der Arbeit der Feile oder des Hobels verglichen werden. Man leitet die gleitende Reibung von den Unebenheiten der Oberflächen ab, in welche die Körper bei der Berührung wechselseitig eingreifen und über welche sie während der Bewegung gehoben werden müssen. Durch sehr fein geschlämmten Graphit, der zwischen die reibenden Flächen gebracht wird, insbesondere aber durch feste und flüssige Fette kann dieser Widerstand sehr bedeutend, in manchen Fällen bis zu $^1/_6$ oder $^1/_7$ seiner Grösse bei trockenen Flächen, vermindert werden.

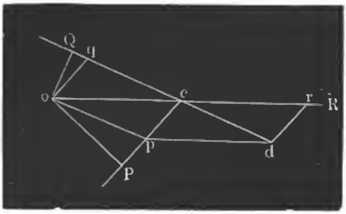
Die gleitende Reibung ist sehr verschieden zwischen glatten Flächen verschiedener Körper. Sie ist im Allgemeinen grösser zwischen gleichartigen als zwischen ungleichartigen Körpern; z. B. grösser zwischen Holz und Holz, oder Eisen und Eisen, als zwischen Holz und Eisen. Diese Unterschiede verschwinden fast ganz durch Anwendung passender Schmiermittel. Die gleitende Reibung glatter Flächen verhält sich direct wie der Druck, sie ist unabhängig von der Grösse der reibenden Fläche und bei fettigen Flächen auch unabhängig von der Geschwindigkeit der Bewegung. Die Zahl, welche das Verhältniss des Widerstandes zu der Grösse des Druckes angiebt, wird *Reibungscoefficient* genannt. Bei hinlänglichem Zuflusse von Fett (Schweinefett, Knochenöl) während des Gleitens sinkt diese Zahl bis zu 0,07 und selbst 0,06 des Druckes, während sie bei trockenen Flächen oft 0,4 und mehr beträgt. — Die Reibung der Räder auf ihren Zapfen ist gleitende Reibung.

Die wälzende Reibung beträgt etwa nur $^1/_{20}$ von dem Widerstande, welchen dieselben Flächen unter demselben Drucke beim Uebereinandergleiten erzeugen. In diesem Verhältnisse ungefähr wächst der Widerstand, wenn die Räder eines Wagens festgestellt oder gebremst und dadurch genöthigt werden, auf der Bahn zu schleifen. Die bedeutende Grösse der Reibung zwischen trockenen Flächen sichert das Feststehen.

Sie macht es möglich, dass die Kraft des Pferdes, dass die des Dampfes zum Zuge verwendet werden kann.

Parallelogramm der Kräfte. — Wenn die Richtungen zweier Kräfte P und Q, welche sich um einen Punkt o (Fig. 189) im Gleichgewichte halten, einen Winkel $P c Q$ bilden, so kann man den Scheitelpunkt c dieses Winkels als den gemeinschaftlichen Angriffspunkt beider Kräfte betrachten. Es folgt hieraus, dass die Richtung des gemeinschaftlichen Druckes beider Kräfte gegen ihren Stützpunkt o (immer unter Voraussetzung des Gleichgewichtes) durch die Linie $c o$ gegeben ist. Dächte man sich eine diesem Drucke gleiche, aber entgegengesetzte, also von o nach c wirkende Kraft R an die Stelle der Stütze o angebracht, so würde c den Punkt des Zusammentreffens oder den Knotenpunkt von drei Kräften bilden, welche einander im Gleichgewichte halten. Es ist klar, dass je zwei dieser Kräfte einen Druck ausüben müssen, welcher der dritten Kraft an Grösse gleich und in der Richtung entgegengesetzt ist. Aus diesem Grunde bezeichnet $c d$ die Verlängerung der Linie $Q c$ die Richtung des Druckes, welchen P und R gemeinschaftlich gegen den Punkt c ausüben.

Fig. 189.



Die Kräfte P und Q stehen nach Annahme im umgekehrten Verhältnisse ihrer Hebelsarme $o P$ und $o Q$. Man ziehe op gleichlaufend mit $Q c$, ferner $o q$ gleichlaufend mit $P c$, so ist:

$$op : oq = oP : oQ,$$

folglich auch:

$$qc : pc = oP : oQ = Q : P,$$

d. h. die Kräfte P und Q verhalten sich wie die Seiten $p c$ und $q c$ eines Parallelogrammes, welches auf ihren Richtungen von einem Punkte in der Richtung der dritten Kraft ergänzt worden.

Dieselben Schlüsse sind auf die Kräfte P und R anwendbar, welche sich um einen beliebigen Punkt in der Richtung der Kraft Q im Gleichgewichte halten. Man wähle diesen Punkt d so, dass $c d = c q$, man verbinde dann $p d$, wodurch Dreieck $cpd = qoc = poc$, also $p d$ gleichlaufend mit $o r$, und ziehe $d r$ parallel mit $p c$. Die Linien $c r$ und $c p$ bezeichnen dann das Verhältniss der Kräfte R und P. Es ist aber $c r = p d = c o$. Die drei Kräfte P, Q und R, welche sich im Punkte c das Gleichgewicht halten, verhalten sich also wie die Seiten zur Diagonale eines Parallelogrammes, welches auf den Richtungen dieser drei Kräfte ergänzt worden.

Dies ist das so wichtige, in seiner Anwendung so ungemein frucht-

bare Gesetz des Parallelogrammes der Kräfte, welches gleich dem des Hebels ein Grundgesetz der ganzen Gleichgewichtslehre bildet. Wie das letztere für gleichlaufende Kräfte, so ist es für schief gerichtete Kräfte das Hülfsmittel zwei, drei oder jede grössere Anzahl Kräfte gleichsam in einen einzigen Druck zu verwandeln.

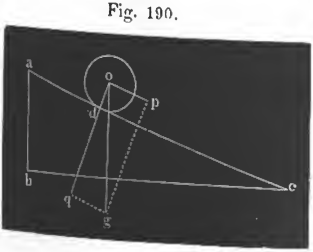
So ist der Druck, welchen ein Körper durch sein Gewicht ausübt, seiner Grösse und Richtung nach der Mittelwerth oder die Resultirende sämmtlicher Anziehungen, welche die verschiedenen Theile der Erdmasse, jeder nach einer anderen Richtung, gegen die Masse dieses Körpers ausüben. Dass die Resultirende dieser Anziehungen, die Richtung der Schwere, gleichwohl an allen Punkten der Erdoberfläche nahe genau gegen den Mittelpunkt der Erde geht, und folglich an nahe gelegenen Orten gleichlaufend ist, beweist die grosse Gleichförmigkeit in der Vertheilung der Erdmasse um ihren Mittelpunkt.

In der Nähe grosser Felsmassen, die sich sehr steil über die Erdfläche erheben, setzt sich die anziehende Kraft, welche sie gegen das frei aufgehängte Loth äussern, mit der anziehenden Kraft des übrigen Theiles der Erde auf dasselbe Loth zu einer Mittleren zusammen, deren Richtung (d. h. die dadurch veränderte Lothlinie) in einer, für empfindliche Maassvorrichtungen bemerkbaren Weise von der normalen Richtung der Schwere an demselben Orte abweicht.

Da sich mehrere Kräfte zu einer einzigen zusammensetzen lassen, so muss man durch die umgekehrte Anwendung derselben Regel auch eine gegebene Kraft in zwei oder mehrere zerlegen können, welche dann zusammen denselben Druck hervorbringen. Eine wichtige Anwendung dieses Satzes bietet die schiefe Ebene.

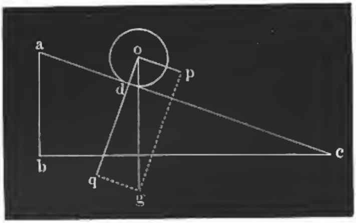
Schiefe Ebene nennt man eine ebene Fläche, welche mit der wagerechten Oberfläche der Erde einen Winkel bildet, so dass beide Ebenen einander in einer geraden Linie durchschneiden. Wenn man auf dieser Durchschnittslinie von einem beliebigen Punkte c aus die winkelrechten Linien ca und cb (Fig. 190) errichtet, so ist der dadurch entstehende Winkel acb der Neigungswinkel der schiefen Ebene. Denn es ist klar, dass die durch die drei Punkte c, a und b bestimmte Ebene auf der wagerechten Ebene senkrecht steht. Das von einem beliebigen Punkte a der Linie ca herabgesenkte Loth ab heisst die Höhe, und dann folgerecht, die Linie ac die Länge, bc die Basis der schiefen Ebene. Das Verhältniss $\frac{ab}{ac}$ oder $\frac{h}{l}$ ist die Steigung oder auch das Gefälle der schiefen Ebene.

Fig. 190.



Eine Kugel oder ein Rad auf die schiefe Ebene gebracht, wird durch sein eigenes Gewicht in Bewegung gesetzt, weil die Schwerlinie *og* dauernd ausserhalb des Stützpunktes *d* fällt. Die beschleunigende Kraft, wodurch der Körper der schiefen Ebene entlang getrieben wird, ist indessen nicht gleich seinem ganzen Gewichte *G*, welches seiner Grösse und Richtung nach durch die lothrechte Linie *og* vorgestellt werden mag. Um den mit *ac* parallel wirkenden Druck *p* zu messen, denke man sich *og* nach *op*, parallel mit *ac*, und nach *oq*, winkelrecht auf *ac*, in Seitenkräfte zerlegt, indem man das Parallelogramm *opgq* ergänzt.

Fig. 191.



So findet sich *p* aus dem Verhältnisse der Linien *op* zu *og*. Dieses Verhältniss ist dasselbe wie *ab* zu *ac*, denn die beiden Dreiecke *opg* und *abc* sind einander ähnlich. Die gesuchte Kraft *p* verhält sich also zu dem Gewichte *G* wie die Höhe zur Länge der schiefen Ebene, d. h. es ist $p = G \frac{h}{l}$.

Die andere Seitenkraft *q*, welche durch das Verhältniss *oq* zu *og* bestimmt ist, bleibt ohne Wirksamkeit, sie kann keine Arbeit leisten, weil sie durch den Widerstand der Bahn fortdauernd verhindert wird, in ihrer Richtung einen Weg zu beschreiben. Sie hat daher nur Einfluss auf die Grösse des etwa vorhandenen Reibungswiderstandes.

Man nennt den Druck *p* das relative Gewicht eines Körpers. Soll dasselbe im Gleichgewicht gehalten werden, so muss man ihm selbstverständlich einen gleich grossen Druck entgegensetzen. Diese Gegenkraft kann um so geringer sein, je geringer die Höhe der schiefen Ebene, verglichen mit ihrer Länge. Daher verursachen Bergstrassen einen um so kleineren Widerstand, je geringer ihre Steigung. Der Gesammtbetrag der Arbeit, um einen Berg zu besteigen, bleibt indessen stets gleich dem gehobenen Gewichte, multiplicirt mit der senkrechten Erhebung, insofern nicht noch andere Widerstände, z. B. Reibung, hinzutreten.

Ist ein Körper der schiefen Ebene wirklich herabgefallen, so hat sein relatives Gewicht *p* den Weg *l* zurückgelegt, folglich die Arbeit $p \,.\, l$ erzeugt. Das ganze Gewicht des Körpers beim senkrechten Falle von derselben Höhe herab würde die Arbeit $G \,.\, h$ hervorgebracht haben. Da nun, wie oben bewiesen worden, $p \,.\, l = G \,.\, h$, so sieht man schon, dass es für die Frage der Arbeitsgrösse ganz gleich ist, ob ein Körper von einer gewissen Höhe senkrecht oder ob er von einer schiefen Ebene von beliebiger Neigung herabgefallen ist. Aus demselben Grunde (S. 81) muss der Körper bei seiner Ankunft an der tiefsten Stelle in allen Fällen

gleiche Geschwindigkeit, nämlich die von der senkrechten Fallhöhe abhängige, angenommen haben.

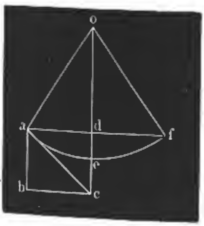
Dass dieselben Schlüsse auch für den Fall auf einer schiefen Ebene von stetig veränderlicher Neigung, d. h. für den Fall auf krummlinigter Bahn, anwendbar sind, wird man bei einigem Nachdenken leicht einsehen.

Das einfache Pendel. — Pendel könnte man im Allgemeinen einen jeden hängenden Körper nennen, der um seinen Aufhängepunkt oder seine Drehaxe in schwingende Bewegung versetzt werden kann. Unter einfachem Pendel insbesondere versteht man einen an einem Ende befestigten (streng genommen gewichtslosen) Faden, der am anderen Ende eine Kugel oder Linse von geringer Ausdehnung, aber bedeutendem Gewichte (streng genommen einen schweren Punkt) trägt.

In der Ruhelage behauptet die Pendellinse ihre tiefste Stellung und der Faden zeigt die Richtung der Schwere. Aus der Ruhelage entfernt und dann sich selbst überlassen, beschreibt die Linse eine Reihe von Hin- und Herbewegungen, die man Schwingungen (Oscillationen) nennt.

Diese Bewegungen lassen sich mit dem Fallen und Steigen auf einer schiefen Ebene vergleichen. Es sei o der Aufhängepunkt eines Pendels; aef (Fig. 192) die Schwingungsbahn; $oe = oa = l$ seine Länge, d. h. der geradlinigte Abstand des Aufhängepunktes vom Schwerpunkte. Es sei ferner a die augenblickliche Stellung der Linse, so bezeichnet ac, die Berührungslinie des Kreisbogens aef im Punkte a, die Richtung der Bewegung in diesem Augenblicke. Es bildet ac mit der wagerechten Ebene den Winkel acb. Die Linse befindet sich demnach in der Stellung a wie auf einer schiefen Ebene, deren Höhe $= ab$ und deren Länge $= ac$. Der auf ihre Masse in dieser Richtung einwirkende Druck ist $p = G \cdot \frac{ab}{ac}$, worin G das Gewicht der Linse vorstellt. Dieselbe Betrachtung gilt mit gleichem Rechte für jede andere Stellung der Linse, nur wird der Druck p je nach der veränderlichen Neigung der entsprechenden schiefen Ebene sich ebenfalls ändern. Diese Aenderung lässt sich in folgender Weise näher bestimmen. Es sei $ad = bc$ der winkelrechte Abstand des Punktes a vom Lothe oc, so sind sich die rechtwinkeligen Dreiecke acb und aod ähnlich, denn sie haben auch Winkel $acb = aod$. Es ist daher:

Fig. 192.



$$\frac{ab}{ac} = \frac{ad}{ao} = \frac{ad}{l};$$

folglich:

$$p = \frac{G}{l} \cdot ad.$$

d. h. die Kraft p, welche bei einem Pendel von gegebener Länge die Masse der Linse an einem beliebigen Punkte ihrer Bahn beschleunigt, verhält sich wie der jedesmalige Abstand ad dieses Punktes von der Lothlinie. Die beschleunigende Kraft vermindert sich also mit diesem Abstande und wird in dem Augenblicke, da das Pendel seine natürliche Ruhelage durchschwingt, Null. Die Geschwindigkeit hat aber gerade dann ihren grössten Werth erreicht; die Bewegung muss daher fortdauern, bis Kräfte von derselben Grösse wie vorher, jedoch in umgekehrter Reihenfolge, und verzögernd einwirkend, die Geschwindigkeit allmälig wieder aufgehoben haben. Das Pendel hat unterdessen, auf der anderen Seite seiner natürlichen Ruhelage, die anfängliche Höhe wieder erreicht, so dass alsbald das frühere Spiel der Kräfte nur im umgekehrten Sinne sich wiederholen muss. Man erkennt aus diesen Erläuterungen, dass jede Hin- und Herbewegung, jede Schwingung aus einer abnehmend beschleunigten und aus einer zunehmend verzögerten Periode zusammengesetzt ist. Hinsichtlich der Dauer sind beide gleich.

Wenn man zwei gleich lange und auch sonst ganz gleiche Pendel gleichzeitig in Bewegung setzt, so bemerkt man, dass sie ihre Schwingungen gleichzeitig vollenden, auch dann, wenn ihre Schwingungsweiten (Elongationen) verschieden sind. Man nennt diese Eigenschaften des Pendels Gleichdauer oder Isochronismus der Schwingungen. Auf dem Isochronismus beruht die Anwendung des Pendels als Zeitmaass. Derselbe ist übrigens nur annähernd richtig und entfernt sich von der Wahrheit um so mehr, je grösser die Verschiedenheit der Schwingungsweiten, die man vergleicht. In allen Fällen ist eine ziemlich lange Reihe von Schwingungen erforderlich, um den Fehler bemerkbar zu machen.

Die Gleichdauer der Schwingungen desselben Pendels bei ungleicher Länge der Schwingungsbögen erklärt sich dadurch, weil mit der Grösse der letzteren zugleich auch die Kraft zunimmt, welche das Pendel in die Ruhelage zurücktreibt.

Wenn zwei genau gleich lange, aber aus ungleichem Stoffe verfertigte Pendel gleichzeitig angestossen werden, so sind ihre Schwingungen gleichdauernd. Diese Eigenschaft des Pendels ist eine nothwendige Folge der Proportionalität zwischen Masse und Gewicht der Körper, und zugleich der sicherste Bürge für die allgemeine Geltung dieses Naturgesetzes.

Bei Pendeln von ungleicher Länge verhalten sich die Schwingungszeiten umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Pendellängen. Hat man z. B. drei Pendel, deren Längen sich verhalten wie $1 : 4 : 9$, so wird man finden, dass die Zahl der Schwingungen, die sie in gleichen Zeiten vollenden, sich verhalten wie

$$12 : 6 : 4.$$

Nennt man die Schwingungsdauer des ersten Pendels 1, so ist also die des zweiten $2 = \sqrt{4}$, die des dritten $3 = \sqrt{9}$.

Die Bewegungsgesetze des einfachen Pendels, als eines unter dem Einflusse der Schwere oder einer anderen ähnlich wirkenden Kraft, auf kreisbogenförmiger Bahn getriebenen Körpers, hat man in dem folgenden allgemeinen Ausdrucke zusammengefasst:

$$t = \pi \sqrt{\frac{l}{g}}.$$

In demselben bedeutet t die Zeit einer Schwingung, l die Länge des Pendels, g die Beschleunigung der Schwere (im Pariser Fussmaass die Zahl 30,1958); endlich π die Zahl 3,14.

Will man die Geltung dieser Formel experimentel prüfen, so bestimme man damit beispielsweise die Länge des Secundenpendels, indem man $t = 1$ und für π und g die gegebenen Werthe schreibt. Man findet $l = 3{,}0594$ Par. Fuss. Befestigt man dann an einen dünnen Faden eine kleine Bleikugel und misst von der Mitte derselben die berechnete Fadenlänge ab, so wird man sich überzeugen, dass das so verfertigte einfache Pendel die Secunden schwingt.

Bei dieser Berechnung war die Beschleunigung der Schwere als bekannt angenommen. Die Maassmethoden, die wir besitzen, die Länge eines Pendels und seine Schwingungszeit zu bestimmen, erlauben jedoch eine bei weitem grössere Genauigkeit zu erzielen, als sie bei der Ermittelung des freien Fallraumes der Körper, um dann aus diesem den Werth g abzuleiten, irgend erreichbar ist. Die Naturforscher haben daher den umgekehrten Weg eingeschlagen, d. h. sie haben die Schwingungszeiten eines Pendels von bekannter Länge benutzt, um daraus mit astronomischer Genauigkeit die Beschleunigung der Schwere in verschiedenen Breiten abzuleiten. Die so gefundenen Werthe, bezogen auf die Meereshöhe und auf das Meter, sind in der folgenden Formel wieder gegeben:

$$g = 9{,}80853\ (1 - 0{,}00259\ .\ \cos .\ 2\beta),$$

in welcher β die Breite des Ortes bedeutet, für welchen die Schwere bestimmt werden soll.

Lebendige Kraft. — Es ist früher gezeigt worden und übrigens auch an und für sich einleuchtend, dass dieselbe Arbeitsgrösse, durch welche einer Körpermasse eine gewisse Geschwindigkeit eingeflösst wurde, von Neuem erfordert wird, um diese Geschwindigkeit wieder zur Ruhe zurückzuführen. Die hierzu benutzte Arbeitsgrösse ist dann nicht zugleich auch für andere Zwecke verwendbar; sie ist abgenutzt. Eine Körpermasse, welche Geschwindigkeit besitzt, lässt sich in dieser Hinsicht einer arbeitenden Kraft vergleichen, indem sie, einer anderen arbeitenden Kraft entgegengesetzt, ein gewisses Maass derselben zu verbrauchen im Stande ist.

Die Grösse der Arbeit, deren es bedarf, um in einer Körpermasse $m = \frac{p}{g}$ die Geschwindigkeit V zu erzeugen, ist durch die Gleichung

$$V^2 = \frac{2g}{p} \cdot P \cdot S$$

bestimmt (S. 81). Man findet das Moment

$$P \,.\, S = \frac{V^2 \,.\, p}{2g}$$

Der Ausdruck $\frac{V^2 \,.\, p}{2g}$ kann daher ebensowohl wie das Moment $P.S$ zur Bezeichnung des gesuchten Arbeitsmaasses dienen. Das Product einer bewegten Körpermasse in das Quadrat ihrer Geschwindigkeit hat den Namen: lebendige Kraft erhalten. Die Hälfte der lebendigen Kraft einer Körpermasse ist also gleich der mechanischen Arbeit, die erfordert wurde, dieser Masse jene Geschwindigkeit zu ertheilen.

Durch dieses Princip ist man in den Stand gesetzt, aus der Geschwindigkeit eines Körpers die Kraft abzuleiten, durch deren Thätigkeit diese Geschwindigkeit hervorgerufen wurde. Durch dasselbe lässt sich die Grenze der Wirksamkeit bewegter Massen im Voraus beurtheilen. So ist die Wirksamkeit des fliessenden Wassers durch seine Geschwindigkeit bedingt. Z.B. 1000 Pfund Wasser, welche sich in einem Strome mit 6 Fuss Geschwindigkeit bewegen, entsprechen einer arbeitenden Kraft von $\frac{1000 \,.\, 36}{30 \,.\, 2} = 600$ Fusspfunden. Um dieses Arbeitsmaass zu gewinnen, muss jedoch das Wasser vollständig wieder zur Ruhe gebracht werden können. Es ist klar, dass der in diesem günstigsten Falle hervorgehende Nutzen kein anderer sein kann als der durch die Arbeit von 1000 Pfund bei 0,6 Fuss Gefälle, oder von 100 Pfund bei 6 Fuss Gefälle u. s. w. möglicher Weise erreichbare.

Bewegungsgrösse. — Man hat in früherer Zeit das Product $V \cdot \frac{p}{g} = Vm$, das Product der Geschwindigkeit in die Masse als gleichbedeutend mit Wirkung der Kraft betrachtet. Dieser Ausdruck, der den Namen Bewegungsgrösse führt, bezeichnet aber nicht die Wirkung der Kraft, sondern die Kraft selbst. Man gelangt zu demselben, wenn in der bekannten Gleichung $V = ct$ (S. 70) für c, dessen früher (S. 80) gefundener Werth $c = g\,\frac{P}{p}$ gesetzt wird. Man erhält hierdurch:

$$V = g \cdot \frac{P}{p} \cdot t,$$

und dann durch Versetzung:

$$V \cdot \frac{p}{g} = P \,.\, t.$$

Die Bewegungsgrösse ist also gleich dem Producte der Kraft in die Bewegungszeit; sie ist gleich einer Kraft $K = P \,.\, t$, die in der Zeiteinheit dieselbe Geschwindigkeit hervorbringen könnte, welche die

Kraft P in der Zeit t wirklich erzeugt hat. Sie bezeichnet also die Grösse der in der Zeit gesammelten oder aufgespeicherten Kraft, und kann folglich, ebensowenig als der einfache Druck, einer mechanischen Arbeit gleich, oder auch nur derselben proportional sein. Ein und dieselbe Kraft P, während der Zeit t in Thätigkeit versetzt, wird je nach Grösse der Masse, welche sie bewegen muss, sehr ungleiche Wege beschreiben, und folglich auch ungleiche Wirkungen erzeugen. In allen Fällen ist das Maass der letzteren durch die Hälfte der lebendigen Kraft bestimmt.

Stoss der Körper, ohne Rücksicht auf Elasticität. *Stoss* (Schlag) ist das Zusammentreffen zweier Körpermassen, welche sich entweder beide in Bewegung befanden, oder von welchen die eine vor dem Stosse in Ruhe war. Dieses Zusammentreffen kann in gerader oder auch in schiefer Richtung geschehen; die Bewegungsbahnen der Schwerpunkte beider Massen können an einander vorübergehen, oder auch in einem Punkte zusammentreffen, oder endlich ihrer ganzen Ausdehnung nach zusammenfallen. Im letzten Falle entsteht der geradlinigte, centrale Stoss. Wir werden hier nur die letzte Art des Stosses einer näheren Betrachtung unterwerfen; sie wird genügen, um die wichtigsten Eigenthümlichkeiten im Verhalten zusammenstossender Körper zu erläutern. Die unmittelbare Folge des Stosses ist Zusammendrückung, begleitet von einer Uebertragung der Bewegung des einen Körpers in die Masse des anderen, bis zur völligen Ausgleichung ihrer Geschwindigkeiten. Die Dauer dieses Vorganges, obgleich sehr kurz und gewöhnlich unmessbar für die Sinne, ist doch in keinem Falle Null. Ein unzweifelhafter Beleg dafür ist die den Stoss begleitende Erschütterung, welche nichts anderes ist als eine Ungleichheit in der Bewegung der einzelnen Körpertheile, herbeigeführt durch die Ungleichzeitigkeit der Mittheilung des von aussen kommenden Eindruckes von Theil zu Theil.

Da der Stoss zunächst nur von den an der Oberfläche eines Körpers liegenden materiellen Theilen empfangen wird, so kann die Mittheilung nach Innen nur unter Mitwirkung der Molekularkräfte geschehen, gleichwie die Spannung eines Fadens von dem angegriffenen Ende aus sich durch seine ganze Länge fortpflanzt und zuletzt alle Theile gleich stark auseinanderzieht. — Die Widerstandskraft der zuerst gestossenen Theile kann indessen erschöpft werden, bevor sie die erhaltene Bewegung auf die vor ihnen oder zur Seite liegenden Theile zu übertragen vermochten, dann wird ihr Zusammenhang mit diesen gelöst. Hierauf beruht die Wirkung des Hammers, der Keule, der Säge, der Feile u. s. w.

Die Bewegung, welche eine Körpermasse als Ganzes besitzt, die Bewegung ihres Schwerpunktes, kann nach dem Gesetze der Trägheit nur durch Einwirkung von Aussen eine Veränderung erfahren. Zwei zusammenstossende Massen, als ein System betrachtet, sind, als Folge des Stosses, keiner Einwirkung von Aussen unterworfen. Nur die Molekular-

kräfte beider Massen werden in Anspruch genommen, jedoch nach dem Gesetze der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung kann dadurch wohl die Bewegung einzelner Theile des Systems, allein nicht die Bewegung im Ganzen eine Aenderung erleiden. Die einander stossenden Massen müssen daher vor und nach dem Stosse genau gleiche Bewegungsgrösse besitzen. Haben die einen durch den Stoss an Bewegung gewonnen, so müssen die anderen ebensoviel verloren haben. Allgemein findet man daher die gemeinschaftliche Geschwindigkeit zweier Massen nach vollendetem Stosse, indem man die Summe oder den Unterschied ihrer Bewegungsgrössen durch die Summe ihrer Massen dividirt. Es seien m und m' die betreffenden Massen, v und v' ihre Geschwindigkeiten, w die Geschwindigkeit nach dem Stosse, so ist

$$w\,(m + m') = m\,v \pm m'\,v',$$

folglich:

$$w = \frac{m\,v \pm m'\,v'}{m + m'}.$$

Z. B. es werde auf der Eisenbahn ein Wagen von 300 Centner Gewicht bei 20 Fuss Geschwindigkeit von einem anderen eingeholt, der nur 200 Centner wiegt, aber 30 Fuss Geschwindigkeit besitzt, so ist ihre gemeinschaftliche Geschwindigkeit nach dem Stosse:

$$w = \frac{300 \,.\, 20 + 200 \,.\, 30}{500} = 24 \text{ Fuss.}$$

Denkt man sich beide Wagen gegen einander fahrend, so müssten sich ihre Bewegungen, weil sie gleich und entgegengesetzt sind, einander aufheben und die Geschwindigkeit nach dem Stosse würde Null sein.

Die Bewegungserscheinungen nach dem Stosse im Einzelnen aufgefasst, werden selten, nur etwa bei weichen und sehr wenig elastischen Körpern, und auch bei diesen nur annähernd mit dem Ergebnisse der Rechnung übereinstimmen Der Grund liegt in dem Einflusse der Molekularkräfte auf die Einzelbewegungen. Betrachtet man aber die auf einander stossenden Massen als ein zusammengehöriges System, das einen gemeinschaftlichen Schwerpunkt hat, so kann die Bewegung des letzteren keine andere sein als die durch die entwickelte Formel im Allgemeinen bestimmte.

Würden in dem zweiten der vorher berechneten Beispiele die beiden Wagen durch die Gewalt des Stosses zertrümmert, ihre Theile auseinandergerissen und umhergeschleudert, so würde nichtsdestoweniger der gemeinschaftliche Schwerpunkt beider Wagen vom ersten Moment ihres Zusammentreffens in Ruhe verharren, die Grössen der Bewegungen der einzelnen Stücke müssten je nach entgegengesetzten Richtungen einander gleich sein.

Durch die Formveränderungen (Verdichtung, Abplattung), welche die Körper während des Stosses erleiden und durch die denselben entsprechende mechanische Arbeit der Molekularkräfte wird stets ein Theil ihrer lebendigen Kraft erschöpft.

Die Masse m, deren Geschwindigkeit v war, erfährt die Geschwindigkeitsveränderung $v - w$; dieselbe ist hervorgebracht durch den Widerstand der Masse m' gegen die Verdichtung. Die Masse m', während sie diesen Widerstand P entwickelte, d. h. während sie sich verdichtete, hat vom Momente des Zusammentreffens beider Körper bis zur Ausgleichung ihrer Geschwindigkeiten einen Weg s' gegen den gemeinschaftlichen Schwerpunkt beider Massen (also in der Richtung der Abstossung) zurückgelegt. Es ist daher (S. 96):

$$P s' = \frac{(v - w)^2}{2g}\, p = \frac{(v - w)^2}{2}\, m$$

die entsprechende Arbeitsgrösse der Molekularkräfte der Masse m'.

Mit demselben Drucke P wirken die Molekularkräfte der Masse m gegen m'; sie erzeugen dadurch die Geschwindigkeitsveränderung $v' - w$ und der Schwerpunkt der Masse m beschreibt unterdessen den Weg s gegen den gemeinschaftlichen Schwerpunkt beider Massen. Die Arbeit der Molekularkräfte der Masse m beträgt daher:

$$P s = \frac{(v' - w)^2}{2}\, m'.$$

Die ganze während des Stosses erzeugte Arbeit und andererseits der Verlust an lebendiger Kraft ist daher durch die Gleichung

$$P\,(s + s') = \frac{(v - w)^2\, m}{2} + \frac{(v' - w)^2\, m'}{2}$$

bestimmt, in welcher P die Grösse des Druckes und Gegendruckes beider Massen, und $s + s'$ die in Folge der Verdichtung eingetretene Verminderung des Abstandes ihrer Schwerpunkte bedeutet. Der Verlust an lebendiger Kraft ist um so bedeutender, je grösser die Geschwindigkeitsunterschiede vor und nach dem Stosse, er wird also dann jedesmal am grössten und mit den stärksten Formveränderungen verbunden sein, wenn die Massen m und m' mit ihren Geschwindigkeiten v und v' gegen einander stossen. Dieser Verlust ist unabhängig von der inneren Beschaffenheit der Massen. Für gleiche Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit müssen also Massen der verschiedensten Art während des Stosses durch ihre Molekularkräfte die gleiche Arbeit $P\,(s + s')$ vollbringen. Da nun die Gewalt des Stosses augenscheinlich von dem Drucke P abhängt, so erklärt es sich, warum weiche und nachgiebige Körper, die während des Stosses einen grösseren Spielraum der Bewegung (einen grösseren Weg $s + s'$) gestatten, mit verhältnissmässig geringerer Heftigkeit zusammenstossen.

Wenn ein Wagen von 300 Centner Gewicht und 20 Fuss Geschwindigkeit durch Bremsen (d. h. durch allmäliges Feststellen der Räder, so dass diese über die Bahn schleifen) zur Ruhe gebracht wird, und während dieser Einwirkung noch 100 Fuss Weg zurücklegt, so beträgt der in dieser Periode der Bewegung sich äussernde mittlere Widerstand der Bahn 20 Centner. Wird aber derselbe Wagen durch Zusammenstossen mit einem anderen, wie in dem Beispiele oben, zur Ruhe gebracht, und

betrüge der vom Momente des Anstosses bis zum Eintritte der Ruhe nach zurückgelegte Weg nur 1 Fuss, so müsste der in dieser Periode wirkende Druck, die sogenannte Stosskraft, bis zu 2000 Centner anwachsen.

Da der Stoss mit einem Verluste an lebendiger Kraft verknüpft ist, so muss es einleuchten, dass Erschütterungen, Mangel an Stetigkeit im Eingriffe, Stösse bei solchen Maschinentheilen, die wie Räderwerke zur Fortpflanzung der Bewegung dienen, stets nachtheilig sind, selbst wenn die Abnutzung der Maschinen nicht dadurch beschleunigt werden sollte.

Trägheitsmoment. — Bewegt sich ein Körper in gerader Linie, so ist die Geschwindigkeit seines Schwerpunktes zugleich die aller Theile des Körpers. Seine Masse, multiplicirt mit dem Quadrate der Geschwindigkeit des Schwerpunktes, giebt daher die lebendige Kraft. Bei der drehenden Bewegung haben verschiedene Theile desselben rotirenden Systems je nach ihren Abständen von der Axe ungleiche Geschwindigkeiten. Letztere verhalten sich wie die Kreise, welche die rotirenden Punkte um die Axe als Mittelpunkt gleichzeitig beschreiben müssen; sie wachsen also verhältnissmässig mit den Drehungshalbmessern. Die lebendigen Kräfte, die für gleiche Massen den Quadraten der Geschwindigkeiten proportional sind, müssen folglich, wenn diese gleichen Massen in ungleichen Entfernungen von der Drehaxe angebracht sind, sich wie die Quadrate dieser Entfernungen verhalten. Eine Masse m sei z. B. an dem Halbmesser r, eine andere eben so grosse an dem Halbmesser $2r$ angebracht; die Geschwindigkeit der ersteren sei v, so muss die der anderen $2v$ betragen. Die betreffenden lebendigen Kräfte sind daher mv^2 und $4mv^2$. Am Halbmesser r würde folglich die Masse $4m$ keine grössere lebendige Kraft erhalten können, als die Masse m am Halbmesser $2r$. Man kann daher behaupten, dass in Beziehung auf lebendige Kraft die Masse $4m$ im Abstande 1 von der Drehaxe durchaus gleichen Werth habe mit der Masse m im Abstande 2; oder auch, dass die eine durch die andere vollständig ersetzt werde. Dieser Schluss allgemein ausgedrückt, sagt aus: dass der Zahlenwerth einer beliebigen rotirenden Masse (m), multiplicirt mit dem Quadrate ihres Drehungshalbmessers (r), die Grösse einer anderen Masse bezeichnet, welche, im Abstande Eins um die Drehaxe vertheilt, für die Bewegung durchaus den gleichen Werth hat mit der Masse m im Abstande r. Das Product $mr^2 = K$ nennt man das Trägheitsmoment der Masse m.

Wenn man eine jede Masse oder jeden materiellen Punkt, der einen Bestandtheil eines um dieselbe Axe rotirenden Systems bildet, mit dem Quadrate seines Drehungshalbmessers multiplicirt, dann alle diese Producte addirt, so ist die so erhaltene Summe das Trägheitsmoment des rotirenden Systems. Dasselbe drückt die Grösse einer Masse aus, welche, wenn sie sich im Abstande Eins von der Drehaxe, in einem Punkte oder um die Axe herum in einer Kreislinie verdichtet, anbringen liesse, auf die Bewegung des Systems, auf seine Beschleunigung oder

Verzögerung, sowie auf die Zeit der Umdrehung, genau denselben Einfluss äussern müsste, wie die an verschiedenen Punkten des Systems wirklich vorhandenen Massentheile. Es sei K dieses Trägheitsmoment, V die Geschwindigkeit im Abstande Eins von der Axe, so ist KV^2 das Maass für die lebendige Kraft des ganzen rotirenden Systems. Wäre die Geschwindigkeit durch Messung im Abstande r von der Axe $= v$ gefunden worden, so würde $V = \frac{v}{r}$ sein müssen, daher die lebendige Kraft $KV^2 = \frac{Kv^2}{r^2}$; $\frac{K}{r^2} = m$ bedeutet dann eine Masse, welche im Abstande r befindlich, denselben Werth hat wie K im Abstande Eins.

Die Kenntniss des Trägheitsmomentes einer rotirenden Masse gewährt die Möglichkeit, ihre Bewegung ganz so wie eine geradlinigte Bewegung der Rechnung zu unterwerfen. Steht z. B. ein rotirendes System unter dem Einflusse einer Kraft P, die am Hebelsarme r wirksam ist, so belehrt uns das Trägheitsmoment K, dass die von der Kraft P abhängige Beschleunigung ganz in der Weise eintreten müsse, als wären die verschiedenen Massentheile des rotirenden Systems gar nicht vorhanden, und nur im Angriffspunkte der Kraft befände sich eine Masse $m = \frac{K}{r^2}$ gleichsam verdichtet. Die gesuchte Beschleunigung ist daher:

$$c = \frac{Pr^2}{K},$$

oder auch, indem man sich erinnert, dass die Masse eines Körpers gefunden wird, wenn man sein Gewicht (p) durch die Beschleunigung der Schwere (g) dividirt:

$$c = g\,\frac{Pr^2}{K}\ ^{*}).$$

In diesem letzteren Ausdrucke für c bedeutet also das Trägheitsmoment K die auf den Abstand 1 von der Drehaxe reducirte Gewichtsmasse.

---

*) Diese Gleichung in folgender Weise angeschrieben: $c = rg\,\frac{Pr}{K}$, drückt aus: dass die Beschleunigung in einem beliebigen Abstande r von der Drehaxe sich verhält wie das statische Moment der bewegenden Kraft, dividirt durch das Trägheitsmoment der rotirenden Masse. Ausserdem ändert sich die Beschleunigung des Punktes in geradem Verhältnisse wie sein Abstand r. Soll $c = g$, d. h. gleich der Beschleunigung der Schwere werden, so ist der gesuchte Abstand:

$$R = \frac{K}{Pr}.$$

In diesem besonderen Falle ist die auf den Punkt (im Abstande) R bezogene Masse $\frac{P'}{g}$, wenn die auf denselben Punkt bezogene beschleunigte Kraft durch P' bezeichnet ist. Man kann daher sagen: der Abstand eines Punktes R, der sich wie ein von der Schwere beschleunigter Punkt verhält, wird gefunden, indem man das Trägheitsmoment des rotirenden Systems durch sein statisches Moment dividirt.

Wäre P ein Widerstand, so würde c die davon abhängige Verzögerung der rotirenden Bewegung ausdrücken. Für eine gegebene Kraft oder einen gegebenen Widerstand P muss die davon abhängige Veränderung der Bewegung für jede Secunde Zeit um so weniger betragen, je grösser der Bruchnenner K, d. i. das Trägheitsmoment. Aus diesem Grunde kann der Gang einer rotirenden Maschine, die von einer unregelmässig wirksamen Kraft getrieben wird, nichts desto weniger ziemlich gleichförmig sein, wenn die in Drehung gesetzten Massen ein hinlänglich grosses Trägheitsmoment besitzen. Das Schwungrad ist ein Hülfsmittel diesen Zweck zu erreichen und ist also in so fern ein Regulator der Bewegung. Man giebt demselben gewöhnlich ziemlich grosse Dimensionen, weil der Einfluss gleich grosser Massen auf das Trägheitsmoment, im Verhältniss zum Quadrate ihres Abstandes von der Axe zunimmt.

Zusammengesetztes Pendel. — Der Begriff des Trägheitsmomentes ist unentbehrlich zum klaren Verständniss des zusammengesetzten Pendels. So nennt man nämlich jedes wirklich ausgeführte oder körperliche Pendel im Gegensatze zu dem einfachen Pendel (S. 93), das in seiner strengen Bedeutung: ein schwerer Punkt an einem gewichtslosen Faden hängend, eigentlich nur ein mathematischer Begriff ist und daher auch häufig, mathematisches oder ideales Pendel genannt wird. Das körperliche Pendel ist gleichsam eine Combination sehr vieler einfacher. Denn in seinem Umfange befinden sich zahllose schwere Punkte, jeder in einem anderen Abstande vom Drehpunkte und also ein einfaches Pendel für sich bildend. Jedes dieser einfachen Pendel hat seine eigenthümliche Schwingungsweise und strebt dieselbe geltend zu machen. Da aber alle zu einem festen Systeme verbunden sind, so können die kürzeren ihrer kürzeren Schwingungsdauer nicht genügen, ohne die Bewegung der längeren, für sich langsamer schwingenden, zu beschleunigen; umgekehrt werden die Schwingungen der ersteren durch die der letzteren verzögert. So entsteht ein mittleres Schwingungsverhältniss, dessen Schwingungsdauer sich aber immer mit der eines einfachen Pendels muss vergleichen lassen.

Die das Pendel treibende Kraft, das Gewicht, hat, wie wir wissen, seinen Angriffspunkt im Schwerpunkte der Pendelmasse. Bei dem einfachen Pendel ist in demselben Punkte zugleich die bewegte Masse vereinigt. Die Masse des zusammengesetzten Pendels dagegen verbreitet sich im Umfange seines ganzen körperlichen Raumes, und darf auch nicht für die Rechnung als im Schwerpunkte verdichtet angenommen werden, weil während der Schwingung verschiedene Theile des Pendels ungleiche Bögen beschreiben, also ungleiche Geschwindigkeiten besitzen. Im vorhergehenden Paragraphen ist aber gezeigt worden, dass die wirkliche Masse eines in drehender Bewegung befindlichen Körpers für diese Bewegung von gleichem Werthe ist mit einer eingebildeten Masse K (dem Trägheitsmomente), die man sich in einem einzigen Punkte, im Abstande Eins von dem Drehpunkte verdichtet, vorstellen darf. Es ist ferner dar-

gethan worden, dass $\frac{K}{r^2}$ eine Masse bedeutet, die im Abstande r vom Drehpunkte befindlich, ganz gleichen Werth hat, wie die wirkliche Masse des Körpers. Bezeichnet man daher bei dem schwingenden Pendel mit r den Abstand seines Schwerpunktes vom Drehpunkte, so ist $\frac{K}{r^2} = m$ die auf den ersteren Punkt bezogene Masse. Diese Masse ist immer grösser als die dem Gewichte p des Pendels entsprechende Masse $\frac{p}{g}$, weil gerade die unter dem Schwerpunkte befindlichen Theile die grössere Geschwindigkeit besitzen, also die meiste Kraft in Anspruch nehmen.

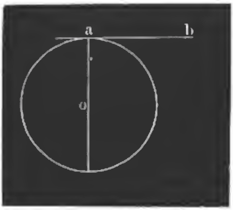
Man erkennt hieraus, dass ein körperliches Pendel stets langsamer schwingen muss als ein einfaches, dessen Länge gleich ist dem Abstande des Schwerpunktes des ersteren Pendels von seinem Aufhängepunkte.

Wenn man das statische Moment pr des Gewichtes des Pendels und sein Trägheitsmoment K oder mr^2, anstatt auf den Schwerpunkt, auf solche Angriffspunkte bezieht, die weiter von dem Stützpunkte entlegen sind, wenn man sich also den Hebelsarm r vergrössert denkt, so vermindert sich sowohl Kraft wie Masse, welche für diese entfernter liegenden Punkte mit p und m gleiche Wirkungswerthe haben. Die Masse nimmt aber schneller ab als die Kraft. In irgend einem Abstande R muss sich daher ein Angriffspunkt finden, der das Eigenthümliche bietet, dass die demselben entsprechende Kraft durch $P = \frac{pr}{R}$, die demselben entsprechende Masse durch $\frac{P}{g} = \frac{K}{R^2}$ ausgedrückt ist, also ganz so wie bei dem einfachen Pendel. Die Schwingungsdauer dieses Punktes und somit die des ganzen Pendels muss folglich mit der eines einfachen Pendels von der Länge R übereinstimmen. Den bezeichneten charakteristischen Punkt, der übrigens nicht nothwendig im körperlichen Umfange des Pendels zu liegen braucht, nennt man den *Schwingungspunkt*. Er ist der einzige des zusammengesetzten Pendels, in welchem man sich, gleich wie bei dem einfachen Pendel, Kraft und Masse eines *schweren* Körpers concentrirt denken kann. Da sich dieser Punkt gleich wie von der Schwere beschleunigt ansehen lässt, so kann sein Abstand vom Drehpunkte durch Rechnung bestimmt werden, indem man das Trägheitsmoment des Pendels durch sein statisches Moment dividirt (vergl. S. 101, Anmerk.). Ziemlich genau lässt sich die Länge eines zusammengesetzten Pendels aber auch experimentel ermitteln, indem man eine kleine bleierne Kugel an einem sehr feinen Faden befestigt, und diesen dann verkürzt oder verlängert, so lange bis das so improvisirte einfache Pendel mit dem zusammengesetzten gleiche Schwingungsdauer zeigt.

Schwungkraft (Centrifugalkraft). — Körper, die sich um eine Axe drehen sollen, müssen mit dieser in einer festen Verbindung stehen.

Bei dem schwingenden Pendel, bei dem Rade, bei rotirenden Maschinentheilen ist diese Verbindung durch den Zusammenhang der Theile (durch die Molekularanziehung) hergestellt; bei der Drehung der Erdtheile um die Erdaxe wird sie durch die Schwere, bei der Umwälzung des Mondes um die Erde, der Erde um die Sonne durch die wechselseitige Anziehung dieser Weltkörper (die Gravität) vermittelt. Eine jede Kraft dieser Art, welche dahin strebt, den rotirenden Körper gegen den Mittelpunkt der Drehung zu ziehen, wird Centripetalkraft genannt. Wo sie auch nur einen Augenblick fehlte, müsste sich der Körper in der Richtung der Tangente *ab* des Punktes *a* (Fig. 193), in welchem er gerade angekommen war, weiterbewegen und folglich vom Centralpunkte entfernen. Man erkennt dies an einem im Kreis herum geschwungenen Gewichte, so oft der Faden, an dem er fest gehalten wurde, reisst. Auch beruht auf diesem Satze die Anwendung der Schleuder.

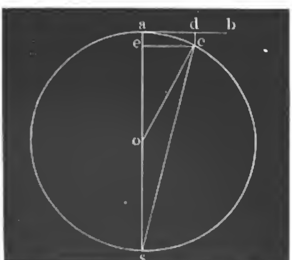
Fig. 193.



Andererseits ist es einleuchtend, dass unter dem ausschliesslichen oder auch nur vorherrschenden Einflusse der Centripetalkraft jeder diesem Einflusse unterworfene Körper gegen den Mittelpunkt gezogen werden müsste. Die gleichförmige Fortdauer der Kreisbewegung setzt also als nothwendige Bedingung voraus, dass die Centripetalkraft jeden Augenblick durch das Streben des rotirenden Körpers in der geradlinigten Bewegung zu verharren, gerade im Gleichgewichte gehalten werde. Dieses Streben, das übrigens nur eine Folge der Trägheit der Masse ist, indem diese nicht freiwillig, sondern nur durch Einwirkung von Aussen aus ihrer Bewegungsrichtung entfernt werden kann, hat den Namen Centrifugalkraft erhalten.

Die Grösse dieser Kraft für die Bedingung des Gleichgewichtes ergiebt sich aus den Wirkungsgesetzen der Kräfte als eine einfache und unmittelbare Folgerung. Es sei *acsa* (Fig. 194) die Bahn des rotiren-Körpers, *ac* der in der Zeit *t* beschriebene Kreisbogen, also $ac = vt$. Nimmt man diese Zeit und folglich auch den Bogen *ac* als sehr kurz, so kann letzterer für eine gerade Linie gelten, und die Kreishalbmesser $ao = oc = r$ dürfen als gleichlaufend angesehen werden, ähnlich wie dies bei zwei nahe bei einander liegenden Erdhalbmessern geschieht. Unter dieser Einschränkung bedeutet *cd* den Weg, welchen die rotirende Masse unter der Einwirkung der Centrifugalkraft in der Zeit *t* zurücklegen müsste, $ae = cd$ den

Fig. 194.



in derselben Zeit unter der gleichförmigen Beschleunigung der Centralanziehung zurückgelegten Weg. Es sei P der dieser Kraft entsprechende Druck, $\frac{p}{g}$ die bewegte Masse, also $g\,\frac{P}{p}$ (S. 80) die Beschleunigung, so ist der Weg $ae = \frac{g}{2}\,\frac{P}{p}\,t^2$, ganz so wie bei jeder anderen gleichförmig beschleunigten Bewegung. Aus den geometrischen Eigenschaften des Kreises folgt ferner $ae \,.\, as = (ac)^2$ oder auch $ae = \frac{v^2\,t^2}{2\,r}$. Werden beide Ausdrücke von ae einander gleich gesetzt, und der gemeinschaftliche Factor $\frac{t^2}{2}$ auf beiden Seiten weggestrichen, so erhält man $\frac{g\,P}{p} = \frac{v^2}{r}$; daher endlich der gesuchte Druck $P = \frac{p\,v^2}{g\,r}$. Das heisst, die Schwungkraft verhält sich direct wie die lebendige Kraft der rotirenden Masse und umgekehrt wie der Drehungshalbmesser. P ist z. B. der Druck, durch welchen ein Faden durch die daran hängende rotirende Masse gespannt wird; es ist die Kraft, welche das in kreisförmiger Bahn galopirende Pferd nach Aussen umzuwerfen strebt und es dadurch nöthigt, sich gegen den Mittelpunkt der Bahn zu neigen. Durch die Centrifugalkraft werden Körner und Mehl auf den Mühlsteinen von der Mitte nach der Peripherie und zur Ausgangsöffnung getrieben. Durch die rotirende Bewegung, welche man nassen Stoffen in der Centrifugal-Trockenmaschine einprägt, ist man im Stande das Wasser fast bis auf den letzten Rest daraus zu entfernen. Auch bei dem rotirenden Ventilator, dem sogenanntan Centrifugalgebläse, wird die Schwungkraft benutzt, um Luft zu verdichten und nach gewisser Richtung in Bewegung zu setzen.

Die von der Axenumdrehung der Erde abhängige Centrifugalkraft vermindert die Stärke der Schwere. Am Aequator, wo diese Verminderung ihren grössten Werth hat, beträgt sie $1/_{289}$ der Schwere; weniger in höheren Breiten, und zwar ungefähr in demselben Verhältnisse als die Halbmesser der Breitegrade kürzer werden. Die Richtung der Schwungkraft steht senkrecht auf der Erdaxe und bildet folglich überall ausserhalb des Aequators mit der Schwere einen Winkel. Die Mittlere beider Kräfte an den verschiedenen Punkten der Erdoberfläche ist das, was gemeinhin die Schwere genannt wird. Da diese Mittlere, für die Bedingung des Gleichgewichtes, auf der flüssigen Oberfläche der Erde senkrecht stehen muss, und auch wirklich senkrecht steht, so folgt, dass die Erde keine ganz genaue Kugelgestalt haben kann. Dem entspricht die gegen die Pole hin beobachtete Abplattung.

Endlich darf nicht unberührt bleiben, dass nur durch die Wechselwirkung zwischen Gravität und Schwungkraft die Himmelskörper in in ihren Bahnen erhalten werden.

Ueber die Elasticität fester Körper. — Ungeachtet über die Gestalt, Grösse und Lagerungsweise der kleinsten Theile der Körper nur wenig bekannt ist, so lässt sich doch aus der allen Körpern zukommenden Eigenschaft, sich verdichten und ausdehnen zu lassen, mit Sicherheit schliessen, dass ihr scheinbarer Raum niemals mit Materie ganz ausgefüllt ist; dass vielmehr die Theilchen durch zahllose Zwischenräume, die sogenannten Poren, von einander getrennt sind. Die atomistische Theorie hat aus diesem Verhalten die Folgerung gezogen, dass diejenige wechselseitige Annäherung der Körpertheilchen, welche man Berührung nennt, keine wirkliche Berührung ist, sondern dass jedes Theilchen ringsum von einem, obschon für unsere Sinne nicht wahrnehmbaren, doch verhältnissmässig zu seinem wirklichen Umfange ziemlich grossen, von wägbarer Materie leeren Raume umgeben ist. Innerhalb dieses Raumes besitzt das Atom einen gewissen Grad der Beweglichkeit. In Verbindung stehen die Atome nur durch ihre wechselseitigen Einwirkungen, durch die Molekularanziehung (Cohäsionskraft) und durch die Molekularabstossung (Expansionskraft). Erstere pflegt man als ein Attribut der wägbaren Theile zu betrachten, während letztere dem Zutritte des Wärmestoffes in die Poren der Körper zugeschrieben wird. Beide Arten der wechselseitigen Einwirkung pflegt man auch unter dem gemeinschaftlichen Namen: Molekularkräfte zu umfassen. Sie haben das gemein, dass ihre Wirksamkeit bei jedem messbaren Abstande der Theilchen verschwindet. Durch die Molekularkräfte, innerhalb der Grenze ihrer Wirksamkeit können die Atome von einander entfernt, oder auch einander genähert, aber niemals bis zur wirklichen Berührung gebracht werden.

Anziehungen sowohl wie Abstossungen, welche ein Körpertheilchen ausübt, müssen während des Ruhezustandes im Gleichgewichte stehen. Sie können möglicher Weise nach allen Richtungen gleich sein, wo nur immer das Theilchen im Inneren der Masse sich befinden mag. Die Körpertheile besitzen dann eine vollkommene Verschiebbarkeit, denn wie auch ihre Lage verändert werden mag, der Bedingung des Gleichgewichtes ist stets Genüge geleistet. Dies ist der Fall der Körper im flüssigen Zustande.

Zwischen den Theilen eines festen Körpers wird das Gleichgewicht der Anziehungen und Abstossungen durch die geringste Verschiebung gestört, d. h. die Einwirkungen aus allen Richtungen der Umgebung, gegen das aus seiner früheren Lage gerückte Theilchen, sammeln sich zu einer Mittelkraft (zu einer Resultirenden), wodurch letzteres nach gewisser Richtung hin ein Uebergewicht des Druckes erfährt. Die Richtung dieses Druckes bleibt innerhalb mässiger Grenzen der Verschiebung stets eine solche, dass die Theilchen in ihre anfängliche Ruhelage zurückgetrieben werden. In dieser Lage erhalten sie dadurch eine gesicherte Stellung, ähnlich wie das Schwerependel in der Lothlinie und auch aus ähnlichen Ursachen.

Die Eigenschaft der festen Körper, dass ihre Theile, jeder in seiner natürlichen Ruhelage eine gesicherte Stellung behauptet, heisst Elasticität. Man erkennt leicht, das die Elasticität das Bedingende ist für den Zustand der Festigkeit oder für den Zustand des Zusammenhanges, der Cohäsion, der Theile. Die Grenzen der Verschiebung, bis zu welchen hin die Theile eines festen Körpers eine gesicherte Stellung einhalten, nennt man seine Elasticitätsgrenzen, und den mittleren resultirenden Druck, durch welchen die bis zu dem Abstande 1 aus ihrer Lage gerückten Theilchen in dieselbe zurückzukehren streben oder auch gegen weitere Verrückung Widerstand leisten, elastische Kraft.

Die elastische Kraft, so wie die Elasticitätsgrenzen der verschiedenen Körper, sind überaus verschieden. Unter Körpern, welche die Eigenschaft der Elasticität in hohem Grade besitzen, versteht man insbesondere solche, die eine bedeutende Verschiebung der Theile vertragen können, ohne dass diese darum die Fähigkeit verlieren, sich selbst überlassen, in ihre anfängliche Lage zurückzukehren. Dahin gehören: Federn von gehärtetem Stahl, dünne Streifen und Fäden von Glas, geschwefeltes Kautschuck, trockenes Tannenholz, Elfenbein, Haare, Sehnen und Muskeln des lebendigen Körpers, Vogelfedern und andere mehr. Dagegen ist bei dem Golde, dem Blei, dem nassen Thon u. s. w. die Elasticität in sehr enge Grenzen eingeschlossen. Feste Körper ohne alle Elasticität giebt es erfahrungsmässig nicht; auch ist ihr Vorkommen principiel eben so undenkbar als das von absolut starren Körpern, d. h. von solchen, deren Theile die Eigenschaft völliger Unverrückbarkeit besitzen. In der That, wie gross auch die elastische Kraft eines Körpers sein mag, so muss doch die allergeringste Einwirkung von Aussen eine Störung des Gleichgewichtes und eine verhältnissmässige Verschiebung seiner Theile herbeiführen, indem ja der elastische Widerstand nur als eine Folge dieser Verschiebung zum Vorschein kommt. Es ist aus diesem Grunde nicht nur unlogisch, sondern auch ganz unrichtig, den absolut starren Körper, d. h. einen Körper von unmöglicher Beschaffenheit, als Typus des festen Zustandes zu bezeichnen. So lange die Elasticitätsgrenze nicht überschritten ist, vermehrt sich die Grösse des Widerstandes eines elastischen Theilchens in geradem Verhältnisse zu seiner Entfernung aus der natürlichen Ruhelage. Dasselbe ist daher während der Rückkehr in diese Lage, ganz so wie das sinkende Pendel, einem, wenn auch abnehmenden, doch stetig fortwirkenden Druck unterworfen, und wird demgemäss mit beschleunigter Bewegung getrieben. Es erreicht die Lage des Gleichgewichts in dem Augenblicke, da seine Geschwindigkeit den grössten Werth erreicht hat, und muss folglich seinen Weg, jetzt aber auf der anderen Seite des natürlichen Ruhepunktes und allmälig verzögert fortsetzen. So kommt es, dass bei einem jeden Körper, bei welchem das Gleichgewicht der Molekularkräfte gestört worden ist, dem Rücktritte in den Ruhezustand eine Reihe von Schwingungen seiner kleinsten Theile vorausgeht. Sie sind, aus demselben Grunde wie die

des Schwerependels gleichdauernd (isochron). Die sichtbaren Schwingungen eines erschütterten festen Körpers (wie die einer angeschlagenen Glocke, einer gespannten und dann sich selbst überlassenen Stahlfeder, einer gespannten und angestossenen Saite u. s. w.) sind nur die Folgen der Schwingungen seiner Atome und auch mit diesen von gleicher Dauer.

Es lassen sich verschiedene Weisen unterscheiden, durch welche die Elasticität eines Körpers in Anspruch genommen werden kann; nämlich Dehnen nach der Längenrichtung, Zusammendrücken, Biegen und Drehen.

Die elastische Verlängerung, welche cylindrische oder prismatische Stäbe von gleichem Stoffe durch Dehnung, z. B. durch angehängte Gewichte erfahren, steht in geradem Verhältnisse zur Grösse dieser Gewichte und zur Länge der Stäbe, aber im umgekehrten ihrer Querschnittsflächen. Die Verlängerung, bewirkt durch eine Zugkraft gleich der Gewichtseinheit, eines Stabes, dessen Länge gleich der Längeneinheit und dessen Querschnitt gleich der Flächeneinheit ist, nennt man den Dehnungsquotienten. Derselbe ist bei verschiedenen Stoffen verschieden und gehört daher zu den charakteristischen Eigenschaften der Materien die sich in Form von Stäben oder Drähten darstellen lassen. Es werde beispielsweise 1 Millimeter als Längeneinheit, 1 Quadratmillimeter als Flächeneinheit und 1 Kilogramm als Einheit des Gewichtes genommen, so findet man aus Dehnungsversuchen abgeleitet:

den Dehnungsquotienten	des	Eisens	=	0,000048	Millimeter
„ „	„	Stahls	=	0,000059	„
„ „	„	Kupfers	=	0,000095	„
„ „	„	Silbers	=	0,000140	„
„ „	„	Glases	=	0,000145	„
„ „	„	Bleis	=	0,000560	„

Um zu erfahren, wie viel die elastische Verlängerung eines stabförmigen Körpers unter gegebenen Verhältnissen betragen werde, hat man seinen Dehnungsquotienten mit dem dehnenden Gewichte in Kilogrammen und mit der Länge des Stabes in Millimetern zu multipliciren, dann mit der Querschnittsfläche desselben zu dividiren. Die gefundene Zahl giebt die Verlängerung in Millimetern. Die Dehnungsquotienten unter einander verglichen, zeigen das Verhältniss der Dehnbarkeit der betreffenden Stoffe unter gleichen äusseren Bedingungen. So erkennt man z. B., dass Silber und Glas fast gleiche Dehnbarkeit besitzen, dass das Glas dreimal, das Blei elfmal dehnbarer ist als das Eisen.

Die elastische Widerstandsfähigkeit eines Körpers, oder auch die Gewalt, womit er nach der Dehnung in den früheren Zustand zurückzukehren sucht, also seine elastische Kraft, ist um so grösser, je kleiner sein Dehnungsquotient. Man findet daher Zahlen, die das Verhältniss der elastischen Kräfte verschiedener Körper ausdrücken, wenn man je mit ihren Dehnungsquotienten in Eins dividirt. So findet man für Eisen 20800, für Glas 6890, für Blei 1800. Jede dieser Zahlen nennt man

den **Coëfficienten** oder auch den **Modulus der Elasticität** des betreffenden Körpers.

Die Stärke der elastischen Kraft eines Körpers darf man nicht mit dem Umfange seiner Elasticität verwechseln. Das weiche Eisen z. B. ist bei sehr grosser elastischer Kraft nur innerhalb enger Grenzen vollkommen elastisch, während geschwefeltes Kautschuck bei geringer elastischer Kraft einen hohen Grad der Elasticität besitzt.

Körper, die über die Grenzen ihrer Elasticität hinaus gespannt werden, erleiden je nach ihrer besonderen Beschaffenheit eine bleibende Dehnung oder zerreissen. Die plastischen Eigenschaften vieler Körper beruhen auf dem Vermögen ihrer Theile sich, ohne den Zusammenhang einzubüssen, über die Elasticitätsgrenze hinaus verschieben zu lassen. Bei mehreren Metallen insbesondere beruht darauf die Eigenschaft sich Schmieden, Hämmern, Walzen und zu Draht ziehen zu lassen.

Manche Körper, vielleicht alle, nehmen die stärkste elastische Dehnung, welche sie unter dem Einflusse einer gegebenen spannenden Kraft erleiden können, nicht unmittelbar, sondern nur nach und nach an, und kehren ebenso, nach Fortnahme der Belastung nur allmälig zur früheren Länge zurück; so dass es zuerst den Anschein hat, als hätten sie eine bleibende Streckung erfahren. Man nennt dieses Verhalten **elastische Nachwirkung**. Seide- und Gummi-Elasticum, auch Holz zeigen dasselbe in auffallendem Grade.

Diejenigen Stoffe, die keine Streckung über ihre Elasticitätsgrenze hinaus zulassen ohne zu reissen, nennt man **spröde**; so das Glas, den gehärteten Stahl u. s. w. Mehrere unter den geschmeidigen Metallen können spröde werden, wenn sie eine bedeutende bleibende Streckung erfahren; mit der zunehmenden Sprödigkeit erweitert sich aber auch ihre Elasticitätsgrenze. So kann man die Elasticität der Drähte von Eisen, von Silber, von Kupfer durch wiederholtes Ziehen ungemein erhöhen, aber nicht ohne dieselben zugleich spröde zu machen. Durch Glühen lässt sich diesen Stoffen ihre Geschmeidigkeit wieder ertheilen, aber freilich nur mit Aufopferung des grössten Theiles ihrer Elasticität.

Weiche Körper besitzen im Allgemeinen eine geringe, **harte** Körper eine grosse elastische Kraft. Der Härtegrad hängt indessen nicht bloss von der elastischen Kraft, sondern auch von der Sprödigkeit ab. So besitzt das spröde Glas bei gleicher elastischer Kraft eine weit grössere Härte als das Silber. Aber auch das Silber wird härter, wenn es als Draht eine grössere Elasticität und Sprödigkeit gewinnt. Der gehärtete Stahl unterscheidet sich hinsichtlich der Grösse seiner elastischen Kraft kaum von dem ungehärteten, dem sogenannten weichen Stahl, dagegen ist er durch das Härten sehr viel spröder geworden.

Absolute Festigkeit. — Die grösste dehnende Kraft, der ein prismatisch oder cylindrisch gestalteter Körper Widerstand zu leisten vermag ohne zu reissen, wird seine **Cohärenz** oder auch sein **absolu-**

tes **Tragungsvermögen**, seine **absolute Festigkeit** genannt. Dieselbe wächst mit der Querschnittsfläche und ist unabhängig von der Länge des in Anspruch genommenen Stabes. Bei einem vollkommen elastischen Körper bezeichnet die absolute Festigkeit die Grösse des elastischen Widerstandes (das elastische Moment) der bis zur äussersten Grenze der Elasticität aus der Gleichgewichtslage gerückten Massentheilchen. Die absolute Festigkeit eines Körpers muss daher zunehmen, wenn bei unveränderter elastischer Kraft, der Umfang seiner Elasticität sich erweitert. So findet man es wirklich bei dem Eisen, bei dem Stahl, dem Kupfer und anderen streckbaren Metallen. Im Allgemeinen ist indessen die absolute Festigkeit der Körper um so grösser, je grösser ihre elastische Kraft.

Die Stücke eines Körpers zeigen wieder wechselseitige Anziehung und Zusammenhang (Cohäsion), sobald es gelingt, eine grosse Anzahl Punkte derselben in innige Berührung zu bringen. Bei weichen Körpern, wie bei weichem Thon, beim Wachs u. s. w., kann dieser Bedingung bekanntlich schon durch durch blosses Aneinanderdrücken der Stücke genügt werden. Das Zusammenschweissen durch die Glühhitze erweichter Eisenstücke, das Zusammenschweissen des Platins, so wie das Löthen des Glases sind Anwendungen dieser Erfahrung. Aber selbst die härtesten Körper hängen sich mit nicht unbedeutender Kraft an einander, wenn man ebene, möglichst glatte Oberflächen derselben in Berührung bringt. Man bemerkt dies in sehr auffallender Weise bei den eigens zu diesem Zwecke ausgeführten, sogenannten Cohäsionsplatten aus Silber, Messing, Glas u. s. w.

Es ist bemerkenswerth, dass diese wechselseitige Anziehung nicht bloss zwischen den Oberflächen gleichartiger, sondern auch beliebiger ungleichartiger Körper erfolgt, und, wiewohl in sehr mannigfaltigen Abstufungen der Stärke, stets wahrnehmbar ist, sobald nur eine hinreichend grosse Anzahl Berührungspunkte geboten sind. Man nennt dieses Verhalten ungleichartiger Oberflächen, um dasselbe von der Cohäsion, der Anziehung gleichartiger Theile zu unterscheiden: **Adhäsion** oder **Flächenanziehung**.

Rückwirkende Festigkeit. — Entgegengesetzt der elastischen Dehnung ist das Zusammendrücken. Körper in Gestalt von Stäben und Säulen werden dadurch innerhalb ihrer Elasticitätsgrenze in demselben Verhältnisse verkürzt, in welchem sie durch dehnende Kräfte verlängert werden, dergestalt, dass der Dehnungsquotient zugleich als Quotient der Zusammendrückung gelten kann.

Die Querschnittsfläche eines nach der Längenrichtung gedehnten Körpers wird kleiner, während die Länge zunimmt; die Dichtigkeit des Stoffes im Ganzen vermindert sich. Dagegen vergrössert sich die Dichtigkeit eines nach der Längenrichtung zusammengedrückten Körpers, während zugleich seine Länge abnimmt, seine Querschnittsfläche aber an

Umfang gewinnt. Die Zunahme der Dicke einer nur nach ihrer Längenrichtung zusammengedrückten Säule beweist, dass die Theilchen nicht nur in der Richtung des Druckes einander näher rücken, sondern auch nach den Seiten auszuweichen und gleichsam wie Keile in die Zwischenräume anderer Theile einzudringen streben. Die Elasticität widersetzt sich diesem Streben. Werden ihre Grenzen überschritten, so treten bleibende Formveränderungen ein, und endlich fallen die Theile ganz auseinander. Der Körper wird zerdrückt. Die Grenze des Widerstandes eines Körpers gegen das Zerdrücken nennt man seine **rückwirkende Festigkeit.**

Man kann sich denken, dass ein Körper von allen Seiten mit gleicher Kraft zusammengedrückt werde; alsdann findet eine Verkürzung nach jeder Richtung statt, und ein Zerdrücken ist unmöglich. Auch besitzen die Körper, so viel man weiss, gegen die von allen Seiten her gleichförmig verdichtenden Kräfte eine unbegrenzte Elasticität.

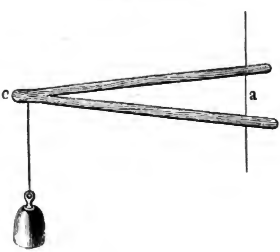
Relative Festigkeit. — Durch das Biegen werden die Körper an einzelnen Stellen gedehnt, an anderen zusammengedrückt. Am deutlichsten erkennt man dies bei vierseitigen Prismen mit vorherrschender Längenrichtung. Man denke sich einen so gestalteten Körper am einen Ende eingeklemmt, am anderen mit Gewichten belastet. Er wird sich biegen. Die gebildete Krümmung lässt sich immer als Bogenstück einer geschlossenen Curve betrachten; es ist somit einleuchtend, dass die innere oder hohle Seite des gebogenen Stabes kürzer sein muss, als die äussere oder erhabene Seite. Diese Aenderung kann aber nur durch Dehnung der äusseren Seite und gleichzeitige Zusammendrückung der inneren hervorgebracht sein, denn es ist unmöglich den äusseren Bogen durch Dehnung zu spannen, ohne dass er, ähnlich wie der Reif eines Fasses, zusammendrückend auf den inneren wirkt. Da nun für gleiche Dehnung und Zusammendrückung innerhalb der Elasticitätsgrenze ganz gleiche Kräfte in Anspruch genommen werden, so folgt endlich, dass die hohle Seite sich um eben so viel verkürzt haben muss, als die erhabene Seite länger geworden ist. Diese Folgerung kann natürlich nur so lange zutreffen, als der gebogene Stab auf beiden Seiten aus gleichartigem Stoffe besteht.

An den beschriebenen Veränderungen der Aussenflächen des Stabes müssen die inneren Theile nothwendig sich betheiligen; die der hohlen Seite näher liegenden Theile werden ebenfalls zusammengedrückt, die der erhabenen Seite näher befindlichen gedehnt. Man übersieht aber sogleich, dass beides nach der Mitte hin in abnehmendem Verhältnisse geschehen muss, und dass an allen Punkten in der Mitte des Stabes weder Dehnung noch Zusammendrückung stattfinden kann. Die Biegung lässt sich also betrachten wie eine Drehung der äusseren Theile eines jeden Querschnittes des Stabes um die mittelsten Theile. Dabei äussert jedes Theilchen ein Widerstandsmoment, dessen Grösse von seinem Ab-

stande von der Mitte in doppelter Weise abhängig ist. Mit diesem Abstande wächst nämlich die Abweichung des Theilchens aus der Gleichgewichtslage, folglich derjenige Theil des elastischen Widerstandes, welcher in Anspruch genommen ist, zugleich mit dem Hebelsarme an dem diese Kraft zum Angriff kommt. Die Widerstände der einzelnen Theile gegen die Biegung verhalten sich daher wie die Quadrate ihrer Entfernungen von der Mitte und der Widerstand jeder Querschnittsfläche des Stabes ist dem Quadrate ihrer Höhe proportional. Man wird nach diesen Erläuterungen verstehen, warum stabförmige Körper der Biegung weit mehr durch ihre Höhe als durch ihre Breite widerstehen; warum z. B. ein schmaler aber hoher Streifen Holz, ja selbst ein Streifen geleimten Papiers, im Sinne der Höhe vielleicht kaum eine Biegung gestattet, während derselbe im Sinne der Breite mit Leichtigkeit gebogen werden kann. Sind zwei Stäbe von ungleicher Länge, so wird unter sonst gleichen Verhältnissen der längere am leichtesten gebogen, weil er dem biegenden Gewichte den grössten Hebelsarm bietet.

Die Theile gegen die Mitte jedes Querschnittes, da ihre Elasticität nur wenig in Anspruch genommen ist, können verhältnissmässig auch nur wenig zu dem Widerstande beitragen, welcher gegen die Hebelswirkung des am einen Ende des Stabes angehängten Gewichtes geleistet werden muss. Denkt man sich z. B. das mittelste Drittel der Stabmasse der ganzen Länge nach herausgeschnitten, die beiden äusseren Streifen aber genau in dem früheren Abstande gehalten, so würde dadurch die Widerstandsfähigkeit des Stabes gegen Biegung bei weitem nicht um $^1/_3$ seines früheren Betrages, sondern nur etwa um $^1/_8$ desselben vermindert werden. Dagegen muss eine bedeutende Vemehrung des Tragungsvermögen erzielt werden können, wenn man den Stab in der Mitte der Länge nach aufschlitzt und die beiden getrennten Theile nach dem befestigten Ende auseinanderspannt, in der Art wie Fig. 195 andeutet.

Fig. 195.



Es ist klar, dass bei dieser Anordnung die Drehpunkte aller Querschnitte des Stabes während der Biegung in die Linie *ca* fallen, die den gebildeten Winkel halbirt. Die Hebelsarme des elastischen Widerstandes sind folglich überall um die Hälfte der Winkelöffnung vergrössert und zugleich die elastischen Kräfte des Stabes gleichförmiger als vorher in Anspruch genommen worden.

Die Anwendung dieses Satzes bei der Construction der chemischen Wage hat erlaubt, dieses Instrument mit einem Wagebalken zu versehen,

der bei möglichst geringer Masse, durch die erlaubte Belastung dennoch keine bemerkbare Biegung erleidet.

Bei fortgesetzter Biegung eines Körpers wird, wie bekannt, seine Widerstandsfähigkeit endlich erschöpft und er zerbricht. Die äusserste Grenze des Widerstandes, den ein Körper dem Zerbrechen entgegenzusetzen vermag, nennt man seine relative Festigkeit.

Stoss elastischer Körper. — Die Elasticität hat einen sehr merkwürdigen Einfluss auf die Wirkung des Stosses. Es ist weiter oben (S. 97) dargethan worden, dass zwei Massen, welche zusammentreffen, als erstes Resultat des Stosses eine gemeinschaftliche Bewegung annehmen müssen, deren Geschwindigkeit durch die Formel $w = \frac{mv \pm m'v'}{m + m'}$ gegeben ist. w liegt zwischen v und v'. Denn der eine Körper hat einen Theil seiner Geschwindigkeit eingebüsst, während der andere gewann. Der Verlust des ersteren ist $v - w$, der Gewinn des anderen $w - v'$. Der Geschwindigkeitsverlust $v - w$ der Masse m war eine Folge der Einwirkung (des elastischen Widerstandes) der Masse m', durch deren mechanische Arbeit die Masse m eine Verdichtung erfuhr. Ist nun m ein vollkommen elastischer Körper, so müssen seine Theile nach vollbrachtem Stosse in ihre ursprünglichen Gleichgewichtslagen zurücktreten. D. h. die zur Verdichtung verwendete Arbeit verwandelt sich wieder in lebendige Kraft. Während dieses Vorganges sind beide Massen noch fortdauernd in Berührung. Der Rücktritt von m in den früheren Gleichgewichtszustand, oder vielmehr die damit verbundene Ausdehnung und Erzeugung von Bewegung kann folglich nur im entgegengesetzten Sinne der schon vorhandenen Bewegung geschehen. Die Masse m verliert dadurch einen verhältnissmässigen Theil ihrer Geschwindigkeit, und zwar genau denselben Betrag $v - w$, den sie vorher schon durch eine mechanische Arbeit von genau gleicher Grösse eingebüsst hatte. Der Gesammtverlust ist also $2(v - w)$. Mithin die Geschwindigkeit nach beendigter elastischer Rückwirkung:

$$V = v - 2(v - w) = 2w - v.$$

Durch eine ähnliche Schlussfolgerung ergiebt sich die Geschwindigkeit der Masse m' nach beendigter elastischer Wirkung:

$$V' = v' + 2(w - v') = 2w - v'.$$

Mit diesen Folgerungen aus der Theorie stimmen nun die Erfahrungen, so weit beim Stosse die Elasticitätsgrenze nicht überschritten worden ist, sehr gut überein.

Man denke sich z. B. zwei Elfenbeinkugeln mit Geschwindigkeiten gegen einander stossend, deren Verhältniss so gewählt ist, dass $mv = m'v'$; so sollen als ersten Effect des Stosses beide Kugeln zur Ruhe kommen, also w soll gleich Null werden. Die Endgeschwindigkeit von m würde demnach, wenn sie vorher $+ v$ war, jetzt $- v$ werden, die von m' aber aus $- v'$ sich in $+ v'$ umwandeln. D. h. beide Körper haben

nach dem Stosse dieselben Geschwindigkeiten wie vorher nur je in entgegengesetzter Richtung.

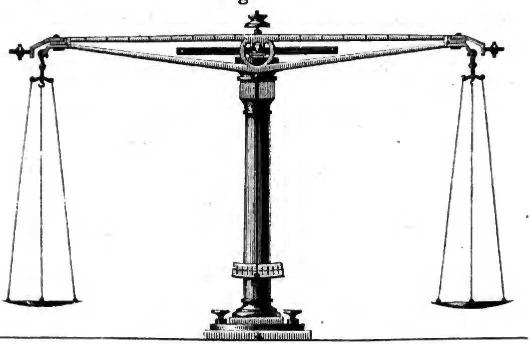
Haben beide Kugeln gleiche Massen, aber ungleiche Geschwindigkeiten, so lehrt die Rechnung, dass sie sich nach vollendetem Stosse mit verwechselten Geschwindigkeiten weiter bewegen. Hatte z. B. die eine die Geschwindigkeit Null, so übernimmt sie in Folge des Stosses die Bewegung der anderen, während letztere zur Ruhe kommt.

Stösst eine grosse elastische Masse mit der Geschwindigkeit v gegen eine andere, verhältnissmässig sehr viel kleinere und ruhende Masse, so wird die Geschwindigkeit der ersteren nur wenig verändert, die der letzteren beinahe bis zu $2v$ gesteigert. Alle diese und zahllose andere ähnliche Resultate der Rechnung lassen sich durch Versuche mit Elfenbeinkugeln leicht bestätigen.

Die Summe der Bewegung, so wie die Summe der lebendigen Kräfte elastischer Massen sind vor und nach dem Stosse gleich. Die Richtigkeit des ersten Satzes ist schon früher ganz allgemein bewiesen worden, die des zweiten ergiebt sich als nothwendige Folge aus der Betrachtung, dass die beim Stosse in mechanische Arbeit umgesetzte Kraft durch die Arbeit der Elasticität vollständig zurückgegeben wird.

Ueber die Wage. — Die Wage ist unter den Instrumenten des Chemikers ohne allen Vergleich das wichtigste und unentbehrlichste, von dessen Brauchbarkeit und richtiger Benutzung der Erfolg eines grossen Theils seiner Operationen, nämlich aller quantitativen Bestimmungen abhängt. Man hat je nach dem besonderen Zwecke der Wage sehr verschiedene Formen derselben in Anwendung gebracht. Die wesentlichen Bedingungen ihrer Güte gelten für alle in gleicher Weise. Bei näherer Betrachtung derselben werden wir hier hauptsächlich die Wage des Chemikers im Auge halten (siehe Fig. 196).

Fig. 196.



Die Bestimmung der Wage, die Gewichte der Körper zu verglei-

chen, knüpft sich an zwei unerlässliche Eigenschaften derselben: **Empfindlichkeit und Richtigkeit.**

Den Grad der Empfindlichkeit der Wage erkennt man aus ihrer Beweglichkeit und aus der Grösse des Ausschlages, d. h. der Abweichung des Wagebalkens aus seiner Ruhelage durch ein in die eine Wageschale gebrachtes Uebergewicht. Um den Ausschlagewinkel sicher messen zu können, senkt sich aus der Mitte des Wagebalkens ein Zeiger herab, der sich vor einem an dem Träger der Wage befestigten Gradebogen bewegt. Je länger dieser Zeiger ist, um so deutlicher lässt sich jede Abweichung desselben aus der Ruhelage erkennen. Eine Wage ist als genügend empfindlich anzusehen, wenn die kleinsten beim Abwägen benutzten Gewichtstheile als Uebergewicht einen deutlichen Ausschlag bewirken. Bei den feinsten chemischen Wagen muss dies selbst durch den zehnten Theil eines Milligrammes in ganz unzweideutiger Weise geschehen können.

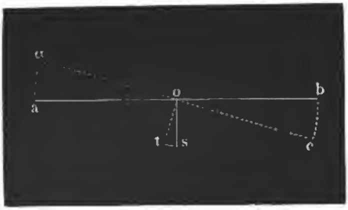
Die Richtigkeit der Wage wird durch folgende Proben erkannt. Der Zeiger der unbelasteten Wage muss bei der Ruhelage auf Null hinweisen und, aus dieser Stellung entfernt, nach einer Reihe von Schwingungen in dieselbe zurückkehren, sowohl bei anhängenden Schaalen wie nach Abhängung und endlich nach Verwechselung derselben. Hat man nach der Angabe des Zeigers beide Schaalen gleich belastet, so darf eine Verwechselung dieser Gewichte das Gleichgewicht nicht stören. Diese verschiedenen Proben beweisen die Gleicharmigkeit. Durch die folgende erfährt man, ob die Aufhängeaxe der Wage und die beiden Aufhängeaxen der Schaalen in derselben Ebene liegen. Man bemerke den Ausschlag, den ein kleines Uebergewicht auf der einen Seite bewirkt. Derselbe darf sich nicht ändern, wenn dann auf beiden Seiten genau gleiche Gewichte zugelegt werden. Dieser Bedingung kann indessen auch die beste Wage nur innerhalb gewisser ihr eigenthümlicher Grenzen der Belastung genügen. Jenseits derselben verändert sich die Schärfe der Abwägungen, wenn auch der Bau des Instrumentes eine grössere Belastung gestattet. Eine sonst brauchbare Wage ist also um so vorzüglicher, in je weiteren Grenzen sie dieser Bedingung wenigstens annähernd genügt.

Ist die Wage ungleicharmig, im Uebrigen aber gut ausgeführt, und der zuletzt erwähnten Bedingung genügend, so kann sie gleich der besten gleicharmigen Wage zu genauen Messungen benutzt werden, indem man den abzuwägenden Gegenstand zuerst nur mittelst Tara ins Gleichgewicht bringt, dann ihn aus seiner Schaale entfernt und durch Gewichte ersetzt. Man nennt dieses, überhaupt anzuempfehlende Verfahren: die Methode der doppelten Wägungen.

Die Wage besitzt alle Eigenthümlichkeiten eines zusammengesetzten Pendels, bei welchem der grössere Theil der Masse um den Stützpunkt herum vertheilt ist. Wäre der Stützpunkt zugleich Schwerpunkt der ganzen Masse, so würde die Wage nicht schwingen können. Irgend ein kleiner Theil ihres Gewichtes muss daher tiefer liegen. Angenommen dieses Gewicht betrage s Gramme und befinde sich in einem Punkte s (Fig. 197 S. 116)

im Abstande $so = r$ von der Stütze. Während der Ruhe muss der Punkt s lothrecht unter der Stütze liegen; wird er aus dieser Lage entfernt, so muss er durch eine Reihe von Schwingungen freiwillig in dieselbe zurückkehren. Von dem Gewichte s sind also die Schwingungen der Wage abhängig. Ist die Schwingungsweite gering, so kann man den Bogen st, welchen der Punkt s beschreibt, annähernd als eine gerade, auf os winkelrecht stehende Linie annehmen. Setzt man diesen Bogen für den Radius 1 gleich φ, so erhält er für den Radius r den Werth $r\varphi$. Die Linie $ts = r\varphi$ ist daher der Hebelsarm des Gewichtes s, folglich $r\varphi \cdot s$ das statische Moment, womit das Gewicht s in die Ruhelage zurückzukehren strebt (S. 87).

Fig. 197.



Bei der gleicharmigen Wage sollen sich die Angriffspunkte der zu vergleichenden Gewichte, sowohl im Ruhezustande, wie während der Drehung, stets in gleichem winkelrechten Abstande von dem Stützpunkte befinden, oder die Hebelsarme beider Gewichte sollen stets gleiche Länge beibehalten. Dieser Bedingung ist genügt, wenn die gerade Verbindungslinie ab der Anhängepunkte der Schaalen durch den Stützpunkt geht. Die Schaalen können um ihre Anhängepunkte, wie die ganze Wage um den Stützpunkt schwingen. Gestattet indessen die Weise ihrer Aufhängung einen möglichst hohen Grad der Beweglichkeit, und trägt man zugleich Sorge für Vermeidung von Erschütterungen und anderen störenden Einwirkungen, so lassen sich die eigenthümlichen Schwingungen der Schaalen fast ganz beseitigen. Ihre Schwerpunkte befinden sich dann immer lothrecht unter den Anhängepunkten, und man ist berechtigt, die Angriffspunkte des Druckes, welchen sie, frei oder belastet, ausüben, in die Anhängepunkte selbst versetzt zu betrachten (S. 83). Es sei $l = ob$ (Fig. 197) die Entfernung des Stützpunktes von einem Anhängepunkte, und wir wollen annehmen, dass der Drehungswinkel (der Ausschlag) $boc = sot = \varphi$ so klein sei, dass die absolute Länge der Hebelsarme der Schaalen während der Drehung keine merkliche Aenderung erfahre, also immer durch l ausgedrückt werden könne; die eine Schaale werde mit dem Gewichte Q, die andere mit dem sehr wenig grösseren Gewichte P belastet. Die Wage kann bei einem Ausschlage φ zur Ruhe kommen, wenn das dadurch gebildete Moment $s \cdot r\varphi$ zu dem Momente des Gewichtes Q addirt, eben so viel beträgt, als das Moment des Gewichtes P. Die Herstellung des Gleichgewichtes entspricht also der Bedingungsgleichung:

$$Q \cdot l + s \cdot r\varphi = P \cdot l.$$

Bei dem gewöhnlichen gleicharmigen Hebel, z. B. bei der Rolle, können daran hängende gleiche Gewichte sich in jeder Lage im Gleich-

gewichte halten. Bei der Wage ist dies nicht der Fall, weil sie nicht nur ein Hebel, sondern zugleich auch ein Pendel ist. Aus dieser Gleichung lassen sich aber auch noch andere für die Theorie der Wage wichtige Folgerungen ziehen. Man findet daraus den Unterschied der beiden Gewichte

$$P - Q = p = \frac{r}{l} \varphi.$$

Diese Gleichung lehrt, dass der Ausschlag φ durch ein um so kleineres Uebergewicht p hervorgebracht wird, je kleiner $s . r$ und je grösser l.

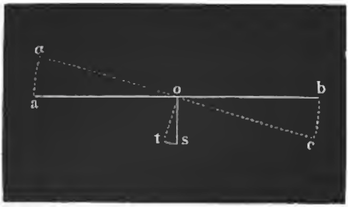
Man kann also die Empfindlichkeit der Wage vergrössern, indem man den unterhalb des Stützpunktes liegenden Theil ihrer Masse verringert oder dem Stützpunkte näher rückt. Bei der chemischen Wage lässt sich beides zugleich mittelst einer über dem Stützpunkte angebrachten Schraube (siehe Fig. 196) bewerkstelligen. Hebt man diese, so nimmt $s . r$ ab, und kann auf diese Weise bis zu jedem nach so kleinem Werthe gebracht werden.

Ein zweites Mittel, die Empfindlichkeit zu vergrössern, scheint durch Verlängerung des Hebelsarmes l geboten zu sein. Zunächst sieht man jedoch sogleich, dass dieses Hülfsmittel weit beschränkterer Art ist als das vorhergehende, indem man es nicht in der Gewalt hat, dem Wagebalken eine jede beliebige Länge zu geben. Aber auch der an und für sich schon geringe Vortheil, den man sich von einer Verlängerung des Hebelsarmes versprechen dürfte, ist grossentheils nur scheinbar, und könnte unter Umständen nur durch einen grösseren Nachtheil erkauft werden. Denn für gleiche Festigkeit und Haltbarkeit lässt sich der Wagebalken nicht verlängern, wenn man nicht auch gleichzeitig seine Masse vergrössert. Wollte man z. B. einen Hebelsarm von doppelter Länge wählen, so würde das Gewicht mehr als verdoppelt werden müssen. Dadurch würde aber der Druck auf die Stütze und folglich die Reibung verhältnissmässig zunehmen, die Beweglichkeit der Wage, wovon ihre Empfindlichkeit ebenfalls abhängig ist, müsste sich vermindern. Lange Hebelsarme sind zudem von einer Unbequemlichkeit für den Gebrauch der Wage begleitet. Es ist früher gezeigt worden, dass die Schwingungsdauer des Pendels von seiner Länge abhängt und mit dieser zunimmt. Empfindliche Wagen sind stets Pendel von bedeutender Länge. Dies erklärt sich aus dem Umstande, dass die Pendellänge durch Division des Trägheitsmomentes durch das statische Moment gefunden wird; das statische Moment der Wage aber nichts anderes ist, als der oben bestimmte Ausdruck $s . r$, von dessen Kleinheit, wie wir wissen, die Empfindlichkeit abhängig ist. Hieraus geht nun klar hervor, dass sich die Empfindlichkeit der Wage durch Heben der Schraubenmutter nicht verdoppeln lässt, ohne nicht zugleich auch ihre Pendellänge beiläufig zu verdoppeln. Eine Vermehrung der Empfindlichkeit ohne gleichzeitige Vergrösserung der Pendellänge würde nur dann eintreten, wenn die Ver-

minderung des Momentes $s . r$ von einer verhältnissmässigen Verminderung des Trägheitsmomentes der Wage begleitet wäre. Letztere liesse sich aber, für die Bedingung gleicher Haltbarkeit, nur durch Verkürzung der Wagenarme herbeiführen.

Erhebliche Gründe sprechen also dafür, die Grösse des Ausschlages φ, der durch das kleinste Uebergewicht p bewirkt werden soll, von vorn herein nur von dem Momente $s . r$ abhängig zu machen, die Wagenarme hingegen so kurz zu wählen, als es mit Rücksicht auf den Gebrauch ausführbar ist.

Fig. 198.

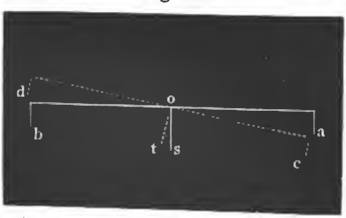


Im Allgemeinen soll eine Wage nicht schwerer sein, als ihre Festigkeit durchaus erfordert. Erfahrungsmässig verbinden die durchbrochenen Wagenbalken die nöthige Haltbarkeit mit der geringsten Masse. Verhältnissmässig bedeutenderen Einfluss auf die Grösse des Trägheitsmomentes äussern die Schaalen, als die vom Stützpunkte am weitesten entfernten Theile. Es ist daher rathsam denselben, so wenig als irgend thunlich Masse zu gestatten.

Zu den wichtigsten Anforderungen an eine richtig ausgeführte Wage gehört, wie schon oben hervorgehoben wurde, dass Stützpunkt und Anhängepunkte der Schaalen in dieselbe gerade Linie fallen, denn nur unter dieser Bedingung erhält sich das Verhältniss der Wagearme bei jeder Drehung unverändert; und auch nur unter dieser Bedingung bleibt das statische Moment $s . r$ unabhängig von der Belastung.

Denkt man sich die beiden Anhängepunkte durch eine gerade Linie verbunden, und diese geht durch den Stützpunkt, so fällt auch der gemeinschaftliche Schwerpunkt gleicher auf die Anhängepunkte ausgeübter Drücke in den Stützpunkt; das in demselben concentrirte Gewicht ist daher als Trieb für die Drehung der Wage so gut wie nicht vorhanden. Liegt die gerade Verbindungslinie der Anhängepunkte unter dem Stützpunkte, so fällt auch der Schwerpunkt von Schaalen und Belastung darunter. Man hat dann die Grösse des durch ein gegebenes Uebergewicht bewirkten Ausschlages nicht mehr in der Gewalt. Derselbe wird vielmehr durch jede neue Belastung vermindert. Hierzu kommt noch, dass, sowie ein Ausschlag erfolgt, der Hebelsarm auf Seite des Uebergewichtes verhältnissmässig kürzer wird, als auf der anderen Seite (in der Fig. 199 mag o den Stützpunkt, a und b die Anhängepunkte bedeuten). Daher neue Veranlassung zur Störung der

Fig. 199.

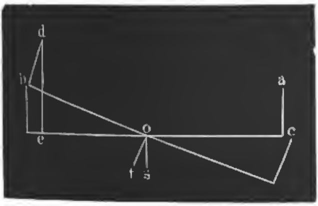


Empfindlichkeit. Es leuchtet ein, dass Wagen mit dieser fehlerhaften Einrichtung zu genauen Abwägungen untauglich sein würden. Bei einer Wage, welche diesen Fehler an und für sich nicht besitzt, kann er herbeigeführt werden, wenn sie über die Grenzen erlaubter Belastung mit Gewichten beladen und dadurch ihr Wagebalken gebogen wird.

Liegt die Verbindungslinie der Anhängepunkte über dem Stützpunkte, so muss der Schwerpunkt der belasteten Schaalen ebenfalls darüber fallen. Dieser Fehler wird leicht dadurch erkannt, dass bei zunehmender Belastung dasselbe Uebergewicht immer grössere Ausschläge bewirkt und dass bei einer gewissen Grösse der Belastung die Wage plötzlich umschlägt, und zwar nach der einen Seite eben so gut als nach der anderen.

Wagen, die mit dieser fehlerhaften Einrichtung behaftet sind, werden bei der geringsten Bewegung ungleicharmig und dadurch unrichtig. Es seien z. B. die Anhängepunkte *a* und *b* (Fig. 200) durch die Drehung der Wage in die Lagen *c* und *d* gekommen, so ist nunmehr der Hebelsarm der gesunkenen Schaale *oc*, derjenige der gestiegenen *oe* geworden. Ersterer hat sich also verhältnissmässig zu dem letzteren verlängert, dieser verkürzt. Selbst wenn beide Schaalen genau gleiche Gewichte enthalten, kann daher eine Ruhelage bei geneigtem Wagenbalken hergestellt werden und zwar nach der einen Seite eben so leicht wie nach der anderen. Eine Wage dieser Art würde daher völlig unbrauchbar sein.

Fig. 200.



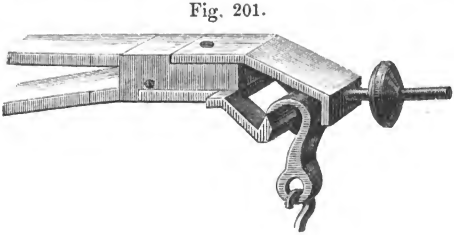
Die grösste Sorgfalt, die man angewendet haben möchte, die Wage nach richtigen Verhältnissen auszuführen, würden unzureichend sein, dieselbe zu feinen Gewichtsbestimmungen brauchbar zu machen, wenn sie nicht zugleich einen sehr hohen Grad der Beweglichkeit besitzt. Sie darf bis zur Grenze der kleinsten Gewichtsunterschiede, die sie noch sicher anzeigen soll, keine merkliche Reibung verursachen. Zur Erreichung dieses Zieles muss der Wagebalken auf eine Messerschneide, d. h. auf die scharfe Kante eines dreiseitigen Prismas von hartem Stahl und von 40 bis 60° Neigung der Seitenflächen gestützt werden. Die Unterlage ist ebenfalls harter Stahl, oder noch besser Achat, und muss der Schneide, so weit sich beide berühren, eine ebene, wagerechte Fläche darbieten. Durch diese Anordnung ist gleitende Reibung unmöglich gemacht, und die noch vorhandene wälzende Reibung auf ein sehr geringes Maass zurückgeführt. Wenn bei längerem Gebrauche die Schärfe der Schneide sich nach und nach abstumpft, vermehrt sich die Reibung. Um diesem Uebelstande möglichst vorzubeugen, ist bei den besten Wa-

gen eine Vorrichtung angebracht, durch welche die Schneide von ihrer Unterlage abgehoben und zugleich die Wage in Ruhe gestellt werden kann.

Bei Wagen, welche bestimmt sind grössere Lasten oder doch Gewichte von mehreren Pfunden zu tragen, würde durch keine Vorsorge die rasche Abnutzung scharfkantiger Schneiden, so wie ein Einschneiden derselben in die Unterlage verhindert werden können. In solchen Fällen pflegt man daher einen stumpferen Prismawinkel zu nehmen.

Die Schaalen müssen um ihre Axen eine gleich vollkommene Beweglichkeit besitzen, wie die Wage als Ganzes. Sie werden daher am besten auf dieselbe Art an scharfkantige Stahlschneiden gehängt. Diese sind so in den Wagebalken eingesetzt, dass sie seine Längenrichtung rechtwinkelig durchschneiden, mit der mittelsten Schneide genau parallel laufen und mit ihr in ein und derselben ebenen Fläche liegen. Die Haken woran die Schaalen aufgehängt werden, sind gewöhnlich ebenfalls aus gehärtetem Stahl verfertigt. Es ist vortheilhaft, denselben eine beträchtliche Breite zu geben, damit das Gewicht der Schaale sich auf mehrere Punkte der Schneide vertheilt und letztere also weniger abgenutzt wird. Die Fig. 201 zeigt eine sehr zweckmässige Einrichtung dieser

Fig. 201.



Art in natürlicher Grösse. Die Stahlschneide ist in der Mitte durchschnitten und die hierdurch zwischen beiden Hälften gebildete, nach unten sich erweiternde Lücke lässt in der Höhe der scharfen Kante gerade nur so viel Spielraum, um einer dünnen Metallscheibe, welche in der Mitte des Hakens angebracht ist, freie Beweglichkeit zu gestatten. Durch diese Anordnung ist eine Verrückung des Hakens winkelrecht gegen den Wagebalken unmöglich gemacht.

Das genaue Richten der äusseren Stahlschneide ist eine sehr schwierige Arbeit; es erfordert besondere Anordnungen und veranlasst dadurch nicht unbedeutende Erhöhung des Preises. Es sind aus diesem Grunde sehr viele Wagen im Gebrauche, bei welchen die Schaale nur an einem einzigen Punkte aufgehängt ist. Solche Wagen sind jedoch nur für den Fall sehr geringer Belastungen empfehlenswerth.

Um die Axen der Schaalen vor zu rascher Abnutzung zu schützen, findet man bei den feinsten chemischen Wagen, auf dem Brette unter

jeder Schaale einen Träger angebracht. Beide tragen wagerechte Platten und können mittelst eines Handgriffes gleichzeitig gehoben oder gesenkt werden. Sie lassen sich auch während des Wägens mit Vortheil anwenden, um die Wage selbst vorübergehend zur Ruhe zu stellen, so wie das Oscilliren der Schaalen zu unterbrechen.

Eine gut aufgehängte Wage, wenn man sie nicht durch die eine oder die andere der beschriebenen Einstellungs-Vorrichtungen feststellt, kommt erst nach einer sehr langen Reihe von Schwingungen zur Ruhe. Indessen ist es für die Bedingung eines genauen Abwägens auch nicht gerade nothwendig, die Wage zur Ruhe kommen zu lassen. Sehr kleine Gewichtsunterschiede lassen sich sogar nach dem Gange der Schwingungen auf beiden Seiten des Nullpunktes am allersichersten erkennen.

Das Brett, worauf die Wage steht, muss mit Stellschrauben versehen sein, um ihren Fuss mittelst eines daran hängenden Pendels senkrecht und dadurch die Ebene der drei Schneiden wagerecht stellen zu können. Ein Glasgehäuse verhindert während der Benutzung den störenden Einfluss der Luftbewegungen, und zu allen Zeiten den Zutritt von Staub und Feuchtigkeit.

Von den Eigenschaften der schweren oder tropfbaren Flüssigkeiten.

Gleichgewicht tropfbarer Flüssigkeiten. — Die tropfbaren Flüssigkeiten unterscheiden sich von den festen Körpern beim ersten Blick durch den hohen Grad der Beweglichkeit und Verschiebbarkeit ihrer Theile. Thiere, die in dem Wasser leben, bewegen sich darin mit fast vollkommener Freiheit; ebenso lassen sich schwere Körper, die man, an Fäden hängend, untergetaucht hat, mit Leichtigkeit auf und nieder, sowie nach den Seiten bewegen. Diese und ähnliche Erscheinungen zeigen, dass die Theile einer ruhenden Flüssigkeit sich in einem Zustande ungesicherten Gleichgewichtes befinden, dass sie dem geringsten störenden Eindrucke nachgeben und im Inneren der Masse in jeder veränderten Lage mit gleicher Bequemlichkeit verharren können.

Man darf aus diesem Verhalten, welches die Grundeigenschaft des flüssigen Zustandes bildet, nicht die Folgerung ziehen, dass die Theile der Flüssigkeiten dem Einflusse der Molekularkräfte nicht unterworfen seien. Es lässt sich vielmehr leicht zeigen, dass sie eine gar nicht unbedeutende Cohärenz besitzen; und gerade darauf beruht, wie wir später sehen werden, ihr Vermögen Tropfen zu bilden. Nur so viel lässt sich mit Sicherheit behaupten, dass bei vollkommener Verschiebbarkeit die von einem Theilchen ausgeübten Anziehungen oder Abstossungen nach allen Richtungen gleich und von seiner Lage im Inneren der Masse unabhängig sein müssen (S. 106). Eine vollkommene Beweglichkeit in diesem Sinne besitzt indessen vielleicht keiner der Körper, welche man zu den tropfbaren Flüssigkeiten zählt. Man findet nur, dass sie sich

dieser Grenze, jedoch in sehr ungleichen Abstufungen, nähern. Wie sehr unterscheidet sich z. B. Aether oder Weingeist hinsichtlich seiner Flüssigkeit vom Wasser, und dieses wieder von dem Oele, von einer concentrirten Zuckerlösung, von schleimigen Extracten u. s. w. Bei allen Körpern nimmt die Flüssigkeit zu, wenn sie erwärmt werden. Bei einigen, wie beim Glas, beim weichen Eisen, lassen sich diese Uebergänge vom festen Zustande aus verfolgen und gehen so allmälig vor, dass man hinsichtlich der Grenze des festen zu dem flüssigen Zustande in Ungewissheit bleibt.

Die Flüssigkeiten besitzen, wie alle Körper, Gewicht und drücken deshalb auf ihre Unterlagen. Während des Ruhezustandes behaupten grössere flüssige Massen eine ebene, wagerechte Oberfläche, denn nur in diesem Falle können die beweglichen schweren Theile keine tiefere Lage annehmen, ohne andere, eben so schwere daraus zu verdrängen. Unterhalb der wagerechten Oberfläche, des Spiegels (Niveaus), füllen sie die Behälter, durch deren Wände sie zusammengehalten werden, vollständig aus.

Eine wagerechte Ebene, die man sich durch ruhendes Wasser, gleichgültig in welcher Tiefe unter der Oberfläche gelegt denkt, erfährt durch die darüber stehende Flüssigkeit auf je gleich grosse Flächenstücke überall gleichen Druck, denn so lange verschiedene Punkte dieser Ebene ungleich gedrückt werden, müssen die stärker gedrückten tiefer sinken, bis endlich kein Theilchen mehr sich senken kann, ohne ein anderes, das denselben Druck erfährt, zu heben.

Die flüssigen Theile in gleicher Tiefe unter dem Spiegel haben aber nicht nur von oben nach unten, sondern nach allen Richtungen gleichen Druck auszuhalten und geben denselben ebenso nach allen Richtungen mit gleicher Stärke zurück; denn vermöge ihrer vollkommenen Verschiebbarkeit werden sie stets nach der Seite eines geringeren Widerstandes ausweichen. Die Widerkehr der Ruhe setzt daher das vollkommenste Gleichgewicht des Druckes (hydrostatischer Druck) nach allen Richtungen voraus.

Die Gefässwände erleiden denselben Druck wie die sie berührenden flüssigen Theile und im Allgemeinen wie die Flüssigkeit in gleicher Tiefe unter dem Spiegel.

Man denke sich einen geschlossenen, mit Wasser ganz angefüllten Behälter. Nur an einer Stelle desselben befinde sich eine Oeffnung, in welche ein sehr leicht beweglicher, wasserdicht anschliessender Kolben eingesetzt sei. Der Querschnitt desselben betrage z. B. 1 Quadratzoll; er werde durch einen Druck von 10 Pfund eingetrieben, so hat jeder Quadratzoll der Innenwand des Behälters denselben Druck von 10 Pfund auszuhalten. Angenommen, ein Theil dieser Wand sei ebenfalls durch einen sehr leicht beweglichen, gut anschliessenden Kolben, z. B. von 10 Quadratzoll Querschnittsfläche ersetzt, so wird letzterer durch eine Kraft von 100 Pfund nach Aussen getrieben, während der erste mit

10 Pfund Druck eindringt. Ist aber dieser bis zu 1 Zoll eingedrungen und hat er dadurch 1 Cubikzoll Wasser verdrängt, so kann der andere gleichzeitig nur $^1/_{10}$ Zoll Weg zurückgelegt haben, dergestalt, dass das von der einen Seite verdrängte Wasser nach der anderen hingeschoben wurde. Die hydraulische Presse ist eine unmittelbare Anwendung dieses Satzes.

Zusammendrückbarkeit. — Da der in die Flüssigkeit eines ganz angefüllten und geschlossenen Behälters einwirkende Druck sich mit unveränderter Stärke nach allen Richtungen bis zu den Behälterwänden fortpflanzt, so muss er von diesen bei hinreichender Widerstandsfähigkeit zurückgegeben werden. Die eingeschlossene Flüssigkeit wird daher, wenn auch ursprünglich nur einem einseitigen Drucke unterworfen, dennoch von allen Seiten mit gleicher Stärke zusammengepresst. Die entsprechende Verdichtung ist indessen so gering, dass sie lange Zeit der Beobachtung entgangen war, so dass man das Wasser und andere tropfbare Flüssigkeiten als unzusammendrückbar betrachtete. Nur mit Hülfe sehr feiner Messwerkzeuge gelang es in der neueren Zeit, den Beweis zu führen, dass alle Flüssigkeiten eine dem Drucke proportionale Verdichtung erfahren. Man denke sich eine flüssige Säule von 1 Quadratcentimeter unveränderlicher Querschnittsfläche, zusammengepresst durch einen nach der Längenrichtung wirkenden Druck, so beträgt die Verkürzung, also die Raumveränderung für jedes Kilogramm Belastung bei

luftfreiem Wasser von 0° . . .	0,00004585
absolutem Alkohol von 11,6° . .	0,00008793
Schwefeläther von 0°	0,00012370
Schwefeläther von 11,6°	0,00013900
Quecksilber von 0°	0,00000340

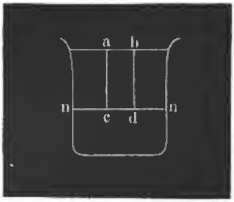
So gering hiernach die Zusammendrückbarkeit der tropfbaren Flüssigkeiten, so ist sie doch im Allgemeinen viel bedeutender als diejenige der festen Körper. Z. B. die Verdichtung des Kupfers für 1 Kilogramm Druck auf 1 Quadratcentimeter Oberfläche beträgt nur 0,00000097, die des Glases unter gleichen Verhältnissen 0,00000145 des anfänglichen Raumes.

Verdichtete Flüssigkeiten nehmen, wenn der Druck nachlässt, ihren anfänglichen Raum vollständig wieder ein. Diese Art Elasticität, die Compressionselasticität, welche die Körper im flüssigen Zustande in gleicher Vollkommenheit wie im festen besitzen, muss man indessen von dem elastischen Widerstande gegen Verschiebung, welcher ausschliesslich eine Eigenschaft des festen Zustandes ist, wohl unterscheiden. Verschiebung innerhalb der Elasticitätsgrenzen, z. B. Biegung, kann nicht vor sich gehen, ohne von Aenderungen des räumlichen Inhaltes begleitet zu sein; aus diesem Grunde hatte man die Zusammendrückbarkeit der festen Körper, selbst ohne auf gute Messungen gestützt zu sein,

weit früher erkannt als die der Flüssigkeiten, unerachtet die der letzteren an und für sich die bedeutendere ist.

Bodendruck. — Der Druck, welchen das Wasser in einem Behälter durch sein eigenes Gewicht erleidet, wächst mit der Tiefe der Schichten. Man denke sich eine senkrechte, flüssige Säule *abcd* vom Spiegel bis zu beliebiger Tiefe in einem Wasserbecken (Fig. 202) abgegrenzt. Es ist einleuchtend, dass ihre Grundfläche *cd* das ganze Gewicht der Säule zu tragen hat, d. h. nach eingetretener Ruhe einen dem Gewichte der Säule gleichen Gegendruck ausüben muss. Einen eben so grossen Druck erfährt jedes gleich grosse Flächenstück der Ebene *ncdn*. Denn fände an irgend einer Stelle dieser Ebene ein kleinerer oder grösserer Druck statt, so würde sich der Einfluss desselben auf die Grundfläche *cd* der abgegrenzten Säule fortpflanzen müssen, und das Gleichgewicht des Druckes gegen diese Säule wäre gestört. Der Druck auf die Ebene *nn* ist also gleich dem Gewichte einer cylindrischen oder prismatischen Wassersäule, welche die Ebene *nn* zur Grundfläche und den senkrechten Abstand des flüssigen Spiegels darüber zur Höhe hat. Dieser Druck ist, wie aus der Art der Beweisführung hervorgeht, unabhängig von der Gestalt des Behälters über oder unter der Ebene *nn*. Man darf daher ganz allgemein aussprechen: Der Druck auf eine wagerechte Ebene in beliebiger Tiefe unter dem Spiegel eines mit Flüssigkeit gefüllten Behälters wird gefunden, indem man den Flächeninhalt der Ebene mit ihrer senkrechten Entfernung von der wagerechten Oberfläche und mit dem specifischen Gewichte (dem Gewichte der cubischen Einheit) der Flüssigkeit multiplicirt. Da der Druck mit der Tiefe unter dem Niveau zunimmt und von Gestalt und Weite der Gefässe ganz unabhängig ist, so kann man mit verhältnissmässig geringen Flüssigkeitsmengen eine ausserordentlich starke Pressung hervorbringen; z. B. in einem Gefässe, welches in ein enges, aber hohes Rohr ausgeht, das mit der Flüssigkeit bis oben gefüllt wird. Die Real'sche Kräuterpresse ist eine Anwendung dieses Satzes.

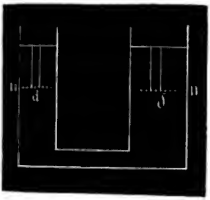
Fig. 202.



Communicirende Behälter. — Zwei Wasserbehälter, die unterhalb der Oberfläche zusammenhängen, lassen sich als einen einzigen betrachten, der durch Einschieben fester Wände in zwei Abtheilungen getheilt worden ist, und die Spiegel beider Behälter liegen in derselben wagerechten Ebene. Gleiche Flächenstücke in derselben wagerechten Ebene, in beliebiger Tiefe durch die Flüssigkeit zweier zusammenhängenden Gefässe geführt, erleiden gleichen Druck. Denn es sei z. B. *d* (Fig. 203) der Druck

auf die Flächeneinheit dieser Ebene in dem einen Behälter, so muss sich derselbe durch die flüssige Masse nach allen Richtungen, und folglich auch bis zur Stelle δ in dem anderen Behälter fortpflanzen. Hat nun die Flächeneinheit in dieser Gegend durch das darüber stehende Wasser einen grösseren oder geringeren Druck als den Druck *d* auszuhalten, so ist das Gleichgewicht gestört. Die Flüssigkeit muss sich daher heben oder senken, bis der Druck auf alle Punkte der Ebene *n n* gleich geworden ist, folglich die beiden über δ und *d* sich erhebenden Wassersäulen gleiche Höhe haben. Diese Folgerungen gelten für verbundene Behälter aller Art und Gestalt, ihre Wände mögen eine senkrechte oder geneigte Lage haben. In allen Fällen wird also die Flüssigkeit in communicirenden Gefässen nach eingetretener Ruhe eine gleiche wagerechte Höhe behaupten. Ist das eine Gefäss niedriger als der flüssige Spiegel im anderen, so fliesst das Wasser aus dem ersteren aus, so lange bis der höhere Spiegel sich bis zur Ebene des niedrigeren gesenkt hat. Wird diese Senkung durch Zufluss regelmässig ersetzt, so findet auch ein dauernder Abfluss statt. Röhrenleitungen sind zusammenhängende Behälter oder deren Fortsätze und Verbindungsstücke. In zweien Behältern, die durch eine Röhrenleitung verbunden sind, wie weit sie von einander entfernt stehen mögen, welche Gestalt das Rohr haben mag, wie tief es sich senken, wie stark es sich krümmen muss, um die Verbindung zwischen beiden herstellen zu können, wird das Wasser nach dem Eintritte der Ruhe stets gleiche Höhe angenommen haben. Steht eine Oeffnung des Rohres nur im geringsten tiefer als der Spiegel des Sammelbehälters, so ist die Ruhe gestört, der Ausfluss beginnt. Die Quellen sind Ausmündungen natürlicher Röhrenleitungen. Freien und dauernden Abfluss kann daher eine Quelle nur dann haben, wenn sie tiefer liegt als das durch die Natur gebildete Wasserreservoir, womit sie communicirt.

Fig. 203.



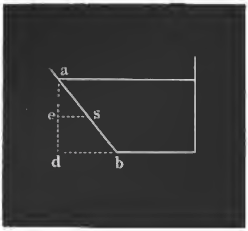
Der Druck auf die Seitenwände eines Wasserbehälters vermehrt sich im geraden Verhältnisse mit der Tiefe unter dem Spiegel. Derselbe beträgt z. B. auf gleich grosse Flächenstücke einer Seitenwand bei 3 Fuss Tiefe dreimal so viel als bei 1 Fuss Tiefe. Die Seitenwände senkrecht stehender prismatischer und cylindrischer Gefässe im Ganzen genommen, oder auch nur einzelne, durch lothrechte Linien begrenzte Streifen derselben, werden daher nur halb so stark gedrückt, als gleich grosse Stücke der wagerechten Bodenfläche.

Ganz allgemein findet man den winkelrechten Druck auf untergetauchte, ebene Flächen, gleichgültig von welcher Gestalt und Lage gegen den Horizont, indem man ihren Quadratinhalt mit dem Abstande

ihres Schwerpunktes von dem Niveau und endlich mit dem Gewichte der cubischen Einheit der Flüssigkeit multiplicirt.

Bei schiefen Behälterwänden kann man sich den winkelrechten Druck mit Anwendung des Gesetzes des Parallelogrammes der Kräfte in einen wagerechten und lothrechten zerlegt denken. Es sei *ab* (Fig. 204) eine schief stehende, vom Wasser bespülte Wand, *s* ihr Schwerpunkt.

Fig. 204.



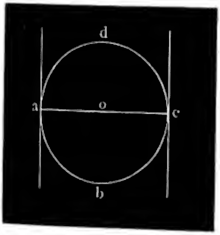
Man ziehe von allen Umgrenzungspunkten dieser Wandfläche gegen eine durch den Punkt *a* gelegte senkrechte Ebene *ad* wagerechte Linien. Sie werden auf der Ebene eine Figur abgrenzen, welche man die Projection von *ab* in der Verticalebene nennt, und welche, wie leicht zu sehen, sämmtliche gegen *ab* gerichteten (und bis zu dieser Ebene fortgesetzt gedachten) wagerechten Pressungen aufnimmt. Der gesuchte wagerechte Druck (Horizontaldruck) ist also gleich dem winkelrechten Drucke gegen die verticale Projectionsebene, derselbe ist bestimmt durch das Gewicht einer Wassersäule, die den Flächeninhalt der Projection zur Basis und den Abstand *ae* ihres Schwerpunktes vom Spiegel zur Höhe hat. Auf ähnliche Weise findet man den lothrechten Druck (Verticaldruck) auf die schiefe Wand, gleich dem Drucke des Wassers gegen ihre Projection *db* in der Horizontalebene.

Diese Betrachtung gilt mit demselben Rechte für jedes einzelne Flächenstück einer schiefen Wand, sie lässt sich folglich auch auf gekrümmte Seitenwände ausdehnen, die man immer als die Zusammensetzung einer grossen Zahl ebener Flächenelemente betrachten kann. Bei gekrümmten Flächen, die in das Wasser eintauchen, hat man die Summe der winkelrechten Pressungen und den Paralleldruck zu unterscheiden. Man denke sich eine Ebene, deren Umfangslinie zugleich die Umgrenzung einer krummen Fläche bildet, z. B. die Durchschnittsebene einer Kugel, den Längendurchschnitt eines Cylinders u. s. w. Der winkelrechte Druck des Wassers gegen diese Ebene, soweit beide in Berührung stehen, bezeichnet den Paralleldruck gegen die krumme Fläche. Wenn man durch eine Wassergefäss mit gekrümmten Seitenwänden einen senkrechten Längendurchschnitt führt, so bildet die Umfangslinie dieser Ebene zugleich die Umgrenzung der beiden krummen Seitenwände, rechts und links von dem Durchschnitte. Die Parallelpressungen gegen beide Wände sind daher gleich, und müssen, da sie der Richtung nach entgegengesetzt sind, einander das Gleichgewicht halten. Befindet sich auf der einen Seite des Gefässes eine Oeffnung, durch welche die Flüssigkeit ausströmt, so fehlt auf dieser Seite der dem Flächeninhalte der Oeffnung entsprechende Paralleldruck und ist folglich auf der anderen Seite im Uebergewichte. In Folge dieses Uebergewichtes, der sogenannten

rückwirkenden Kraft können leicht bewegliche Wasserbehälter in Bewegung gesetzt werden. Letztere erfolgt dann begreiflich im entgegengesetzten Sinne des ausströmenden Wassers. Bei den Kreiselrädern wird die rückwirkende Kraft mit grossem Vortheile als Betriebskraft benutzt.

Die Wände der Behälter widerstehen dem hydrostatischen Drucke durch die absolute Festigkeit des Stoffes, aus dem sie gebildet sind. Es bezeichne beispielsweise *abcd* (Fig 205) den Querschnitt eines cylindrischen Behälters, *ac* einen Kreisdurchmesser, *l* die Länge des Cylinders, so ist *ac* . *l* der Flächeninhalt eines Längendurchschnittes des Cylinders. Der winkelrechte Druck der Flüssigkeit gegen die Ebene *ac* . *l* giebt den Paralleldruck auf die beiden Cylinderflächen *adc* und *abc*. Diese Kraft wirkt parallel mit den Tangenten der Punkte *a* und *c* der Wand. Es sei δ die Wanddicke, *l* die Cylinderlänge, so ist $2 l \delta$ diejenige Querschnittsfläche, deren Cohärenz dem hydrostatischen Drucke an den Punkten *a* und *c*, dem ganzen Cylinder entlang Widerstand leistet. Ist die Grenze der absoluten Festigkeit an diesen Stellen durch das Uebergewicht des Druckes erschöpft, so trennen sich die beiden Cylinderhälften in der Richtung der Tangenten der Punkte *a* und *c*. In ähnlicher Weise widerstehen alle übrigen Theile der cylindrischen Wand. Ihr Widerstand nimmt zu mit der Dicke (δ) der Wand, die zerreissende Kraft (der Paralleldruck) vermehrt sich aber mit dem Durchmesser (*ac*) des Cylinders. Cylindrische Gefässe, für die Bedingung gleicher Widerstandsfähigkeit gegen den Wasserdruck müssen daher bei zunehmender Weite auch verhältnissmässig dickere Wände erhalten. Enge Glasröhren ertragen aus diesem Grunde eine weit stärkere Pressung von Innen nach Aussen, als weitere Röhren bei gleicher Glasdicke.

Fig. 205.



Der Wasserdruck wirkt auf jede Umfangslinie eines Behälters gleich einer spannenden Kraft, und zwar an jedem Punkte parallel seiner Tangente; die ganze Linie wird daher wie ein Faden durch angehängte Gewichte gedehnt, also der innere Raum erweitert. Bei den Versuchen über die Zusammendrückbarkeit flüssiger Körper hat man den, aus der bei zunehmendem Drucke ebenfalls zunehmenden Erweiterung des Behälters entspringenden Fehler dadurch vermieden, dass man zwei Behälter anwendete. Das eine von geringerem Umfange (das Piezometer), ungefähr wie ein Thermometer gestaltet, enthält die zu prüfende Flüssigkeit. Das Ende seiner cylindrischen Verlängerung ist offen und in Quecksilber umgestürzt. Ein zweites Behälter, ein Glascylinder mit wenigstens 2 Linien dicken Wänden, dient als Umhüllung des ersteren; es ist mit Wasser ganz angefüllt, fest geschlossen und mit einer Druck-

pumpe verbunden, durch welche Wasser eingepresst wird. Der hierdurch vermehrte Druck verbreitet sich gleichförmig auf die Aussen- und Innenfläche des Piezometers und hindert so die Dehnung seiner Masse. Bei dieser Anordnung hat man also nur den sehr geringen Einfluss der Zusammendrückbarkeit der Piezometermasse in Rechnung zu bringen. Die entsprechende Verminderung des inneren Raumes beträgt bei Gefässen von Glas für je 1 Kilogramm Druck auf jedes Quadratcentimeter Fläche: 0,0000022 des Raumes vor der Zusammendrückung.

Die Höhen, welche Flüssigkeiten von ungleicher Dichtigkeit einnehmen müssen, um gleichen Druck auf ihrer Grundfläche ausüben zu können, verhalten sich umgekehrt wie ihre Dichtigkeiten. Wasser z. B., wenn es auf die Flächeneinheit denselben Druck hervorbringen soll wie eine Quecksilbersäule von 1 Fuss Höhe, muss eine Säule von 13,6 Fuss Höhe bilden. Daraus folgt, dass verschiedenartige Flüssigkeiten in communicirenden Röhren nur dann zur Ruhe kommen können, wenn die senkrechten Höhen der gegen einander wirkenden flüssigen Säulen im umgekehrten Verhältnisse der Dichtigkeiten stehen.

Schwimmende Körper. — Eine beliebige Masse *A* im Inneren einer ruhenden Flüssigkeit, die man sich als selbstständiges Ganzes abgegrenzt denken mag, steht mit der übrigen flüssigen Masse im Gleichgewichte. Der Druck, den *A* auf seine Unterlage möglicherweise ausüben kann und nothwendig auch ausüben muss, ist gleich seinem Gewichte. Einen eben so grossen Druck empfängt *A* von unten nach oben. Ist nun derselbe Raum mit einem anderen, schwereren Stoffe ausgefüllt, so ist der Druck nach unten, das Gewicht des Körpers, überwiegend. *A* muss daher sinken, aber nicht mit der ganzen Stärke seiner Schwere, sondern mit dem Unterschiede seines eigenen Gewichtes und des des verdrängten Wassers. Nach der Sprachweise des gemeinen Lebens pflegt man daher zu sagen: Schwere Körper, unter Wasser getaucht, verlieren von ihrem Gewichte so viel, als das des verdrängten Wassers ausmacht.

Wenn der Raum von *A* mit einem Stoffe ausgefüllt wird, der leichter ist als das Wasser, so hat der Druck von unten das Uebergewicht. Der leichtere Körper muss daher aufsteigen, durch eine Kraft getrieben, welche gleich ist dem Gewichte der verdrängten Flüssigkeit, vermindert um das Gewicht des untergetauchten Körpers. Es ist klar, dass diese Kraft, der Auftrieb, mit unveränderter Stärke wirksam bleiben muss, so lange sich der Körper unterhalb der flüssigen Oberfläche befindet. Derselbe muss daher nothwendig über das Niveau hervortreten und fortfahren sich zu heben, bis endlich sein Gewicht mit dem Gegendrucke des Wassers sich ins Gleichgewicht setzen kann. In diesem Zustande befinden sich die als unthätige Massen schwimmenden Körper.

Die Wirkung des Auftriebes kann man sich im Schwerpunkte des verdrängten Wassers concentrirt denken; geht durch denselben Punkt

auch die Schwerlinie des schwimmenden Körpers, so schwimmt er im Gleichgewichte. Damit letzteres ein gesichertes sei, muss noch der weiteren Anforderung Genüge geschehen, dass bei jeder Schwankung des schwimmenden Körpers sein Schwerpunkt gohoben werde. Dies wird allemal dann der Fall sein, wenn die Schwerpunktslinie der Ruhelage bei eintretender Schwankung durch die Richtungslinie des Auftriebes oberhalb des Schwerpunktes geschnitten wird. Die Lage eines Körpers im Schwimmen wird im Allgemeinen um so gesicherter sein, je tiefer sein Schwerpunkt liegt. Doch kann letzterer, sowie es bei den Schiffen der Fall ist, auch über dem Schwerpunkte des verdrängten Wasserraumes und selbst ausserhalb der Flüssigkeit liegen, ohne darum ein ungesichertes Gleichgewicht herbeizuführen. Bei den Aräometern, die bei sehr verschiedenen Einsenkungstiefen sicher, d. h. ohne umzufallen, schwimmen sollen, muss der Schwerpunkt stets unter denjenigen des verdrängten Wasserraumes herabgedrückt werden. Es gelingt leicht durch Verkürzung und Ausweitung des Bauches, dann durch genügende Entfernung der mit Quecksilber oder Blei gefüllten Kugel von dem Bauche des Instrumentes.

Ausfluss der Flüssigkeiten. — Wenn am Boden oder an den Seitenwänden eines Gefässes, das mit Flüssigkeit gefüllt ist, eine Oeffnung angebracht wird, so entweicht der flüssige Inhalt mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit. Wird die Ausflussmenge gesammelt und gemessen, so ergeben sich die folgenden Erfahrungen.

Durch Oeffnungen von gleichem Flächeninhalte, deren Mittelpunkte (Schwerpunkte) in gleicher Tiefe unter dem Spiegel liegen, ergiessen sich gleiche Wassermengen, mögen nun diese Oeffnungen in wagerechte, senkrechte oder schief liegende Wände eingeschnitten sein. Die Gestalt der Oeffnung, ob sie z. B. rund oder viereckig sei, ist fast ohne Bedeutung.

Durch Oeffnungen von ungleichem Flächeninhalte, aber gleicher Tiefe ihrer Schwerpunkte unter dem Spiegel, strömen Wassermengen aus, die sich fast genau wie die Grössen der Oeffnungen verhalten, vorausgesetzt, dass diese im Vergleich zur Weite des Behälters im Allgemeinen gering seien.

Die Ausflussmengen durch Oeffnungen von gleicher Weite, aber ungleicher Tiefe unter dem Spiegel verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus den senkrechten Abständen ihrer Schwerpunkte unter dem Niveau. Es ist klar, dass in demselben Verhältnisse auch die Ausflussgeschwindigkeiten stehen müssen.

Die absolute Grösse der Ausflussgeschwindigkeit kann auf folgende Weise bestimmt werden. Man gebe dem Wasserbehälter in der Nähe des Bodens eine Seitenverlängerung mit wagerechter dünner Deckplatte, und bringe in dieser eine Oeffnung an. Die Flüssigkeit erhebt sich aus derselben als senkrechter Strahl, welcher, wenigstens beim ersten Auf-

springen und so lange seine Bewegung durch zurückfallendes Wasser nicht gestört wird, fast die Höhe des Niveaus erreicht. Nun bedürfen senkrecht aufsteigende Körper eine Anfangsgeschwindigkeit, die genau so gross ist wie diejenige, welche sie beim Herabfallen von der Steighöhe gewinnen; die Geschwindigkeit des austretenden Wasserstrahles muss folglich so gross sein, wie wenn jeder Theil desselben von der Höhe des Wasserspiegels herabgefallen wäre (S. 71). Die Geschwindigkeit einer Flüssigkeit, die durch eine in dünner Wand eingeschnittene Oeffnung ausströmt, kann folglich nach der Formel:

$$v = \sqrt{2gh}$$

bestimmt werden, wenn man für h setzt: den senkrechten Abstand des Spiegels vom Schwerpunkte der Oeffnung.

Diese Geschwindigkeit entspricht genau der mechanischen Arbeit der Flüssigkeit, während sie im Inneren des Behälters niedersinkt. Es sei z. B. eine Schicht Flüssigkeit von der Höhe 1 ausgeflossen, so hat sich währenddess das ganze der Höhe h entsprechende Gewicht der Flüssigkeit um die Höhe 1 senken müssen. Es ist aber für den Werth der mechanischen Arbeit ganz gleich, ob das ganze Gewicht der Flüssigkeit (durch die Höhe h ausgedrückt) den Weg 1, oder ob das Gewicht 1 den Weg h beschreibt.

Der ausfliessende Wasserstrahl, unmittelbar nachdem er die Oeffnung verlassen hat, vermindert in sehr bemerkbarer Weise seinen Querschnitt, so dass in einer Entfernung vom inneren Rande, die bei kreisförmigen Oeffnungen ungefähr die Hälfte ihrer Weite beträgt, die Dicke des Strahles bis zu 0,8 von dem Durchmesser der Oeffnung geschwunden ist. Von hier aus behält er dann mehr, wiewohl nicht genau, eine cylindrische Gestalt. Man nennt diese Erscheinung die Zusammenziehung des Wasserstrahles.

Der Querschnitt des Wasserstrahles, an der Stelle genommen, wo die conische Zusammenziehung in die cylindrische Gestalt übergeht, mit der Ausflussgeschwindigkeit multiplicirt, giebt die Ausflussmenge für eine Secunde Zeit. Dieser Querschnitt der stärksten Zusammenziehung ist indessen nicht ganz unabhängig von der Weite der Oeffnung und von der Druckhöhe. Nimmt man einen Mittelwerth, so wird die Ausflussmenge:

$$M = 0{,}62 f \sqrt{2gh}.$$

f bedeutet den Quadratinhalt der Oeffnung.

Sowohl die Menge wie die Geschwindigkeit der ausströmenden Flüssigkeit kann durch kurze Ansätze (Mundstücke) von verschiedener Gestalt, die man vor der Oeffnung anbringt, z. B. durch kurze cylindrische oder conische Ansätze, letztere entweder nach Aussen sich verjüngend oder erweiternd, in mannigfaltiger Weise verändert werden. Kurze Ansätze, die nach Aussen etwas enger werden, wirken im Allgemeinen zusammenhaltend auf den Strahl, ohne seine Geschwindigkeit

merklich zu verändern. Das durch cylindrische oder nach Aussen sich erweiternde Mundstücke ausströmende Wasser wird viel früher in Tropfen aufgelöst und zerstreut. Die Geschwindigkeit nimmt dabei sehr merklich ab, die Ausflussmenge wird grösser.

Durch längere Röhrenansätze vor der Oeffnung entsteht eine sehr grosse Abnahme der Ausflussgeschwindigkeit. Der Widerstand cylindrischer Röhren wächst mit ihrer Länge und steht im umgekehrten Verhältnisse ihrer Weite. Er ist ausserdem abhängig von der Geschwindigkeit, womit das Wasser darin fliesst, und zwar annähernd dem Quadrate dieser Geschwindigkeit. Wenn eine Flüssigkeit auf beträchtliche Entfernung hin durch ein Rohr geleitet werden muss, ist es daher von Wichtigkeit, enge Röhren zu verwerfen, indem man sonst, selbt bei bedeutender Druckhöhe, auf keine grosse Ausflussmenge rechnen kann. Die Materie des Rohres ist ohne Einfluss auf den Leitungswiderstand, den es veranlasst, auf die sogenannte hydraulische Reibung.

Alle tropfbaren Flüssigkeiten sind denselben Bewegungsgesetzen unterworfen. Wasser und Quecksilber z. B. bei gleicher Druckhöhe über der Oeffnung, diese in eine dünne Wand eingeschnitten, fliessen mit gleicher Geschwindigkeit aus. Uebertrifft schon die drückende Kraft des Quecksilbers die des Wassers um das 13,6fache, so mehrt sich doch auch in demselben Verhältnisse die durch die Oeffnung bewegte Masse. Wird aber unter dem Drucke des Quecksilbers nicht dieses selbst, sondern Wasser ausgepresst, so erreicht seine senkrechte Sprunghöhe das 13,6-fache von der Höhe der drückenden Quecksilbersäule.

Die Bewegungshindernisse strömender Flüssigkeiten sind in sehr bedeutendem Grade von ihrer Dünnflüssigkeit abhängig. Z. B. eiskaltes Wasser wird in Röhrenleitungen weit mehr aufgehalten als warmes Wasser.

Capillarität, Diffusion tropfbarer Flüssigkeiten und Endosmose.

Capillarität. — Die Flüssigkeiten äussern stets eine mehr oder weniger starke Anziehung (Adhäsion) auf die Behälterwände und überhaupt auf die Oberflächen der Körper, womit sie in Berührung treten. Häufig ist dieses Bestreben, sich anzuhängen, so stark, dass der feste Körper in die Flüssigkeit eingetaucht und wieder herausgezogen, mit einer dünnen Schicht derselben ganz überdeckt bleibt, oder wie man sich dann ausdrückt, dass der feste Körper von der Flüssigkeit benetzt wird. So werden die meisten Körper vom Wasser, vom Weingeist, vom Oel benetzt. Silber, Blei, Zinn benetzen sich mit Quecksilber. Fette Körper werden nicht vom Wasser, wohl aber vom Weingeiste, Eisen und Glas von diesen beiden Flüssigkeiten, dagegen nicht vom Quecksilber benetzt. Eine Flüssigkeit auf eine ebene Oberfläche gegossen, die sie benetzt, zerfliesst darauf; auf nicht benetzbarer Oberfläche bildet sie Tropfen. Im letzteren Falle darf man jedoch nicht schliessen,

dass zwischen beiden Körpern keine Adhäsion stattfände. Z. B. eine Scheibe von Spiegelglas auf Quecksilber in der Art gelegt, dass zwischen beiden Flächen alle Luft entfernt ist, wird mit bedeutender Kraft festgehalten. Im Augenblicke des Losreissens trennt sie sich gleichwohl vollständig von dem flüssigen Metalle. Dieselbe Platte wird mit weit geringerer Kraft vom Wasser losgerissen, bleibt aber dann benetzt, so dass eigentlich nicht das Glas vom Wasser, sondern Wassertheile von Wassertheilen getrennt worden sind. Die Benetzbarkeit deutet also nicht unbedingt auf das Stattfinden einer sehr grossen Flächenanziehung, sondern nur auf das eines Uebergewichtes der Adhäsion über die Cohäsion der flüssigen Theile. Beziehungsweise zum Glase ist die wechselseitige Anziehung der Quecksilbertheile stärker als ihre Adhäsion. Sie gehorchen daher dem zuerst genannten Einflusse und bilden Tropfen auf der Glasfläche. Beim Wasser findet gerade das Umgekehrte statt.

Die Adhäsion zwischen den Oberflächen fester Körper (S. 110) kann durch ein flüssiges Mittel, das die noch vorhandenen Lücken ausfüllt und so die Berührungspunkte zwischen beiden Flächen mittelbar vervielfältigt, in sehr auffallender Weise vergrössert werden. Z. B. die Adhärenz zwischen polirten Metallplatten wird durch einen einzigen Tropfen Oel, den man zwischen beiden verreibt, um das Zehnfache und mehr vergrössert. Bei den belegten Spiegeln ist eine sehr starke Adhärenz zwischen Zinnblatt und Glas durch Quecksilber vermittelt. Noch zahlreiche andere Operationen in den Gewerben, wie das Ueberziehen eines Metalles mit einem anderen, das Löthen, Verkitten, Leimen, Anstreichen u. a. m. beruhen auf Adhäsionserscheinungen, die durch Vermittelung einer benetzenden Flüssigkeit herbeigeführt oder doch verstärkt worden sind.

Die Anziehungen der flüssigen Theile unter einander und zu den Behälterwänden sind die Ursache der Bewegungshindernisse, welchen man den Namen hydraulische Reibung gegeben hat. Die Wände der Röhrenleitungen benetzen sich und fesseln dadurch eine Schicht Flüssigkeit, die ihrerseits wieder andere flüssige Theile anzieht und festzuhalten strebt. Ein Theil der bewegenden Kraft muss daher, so lange die Strömung währt, verwendet werden, dieser unvollkommenen Verschiebbarkeit in der Nähe der Röhrenwand das Gleichgewicht zu halten.

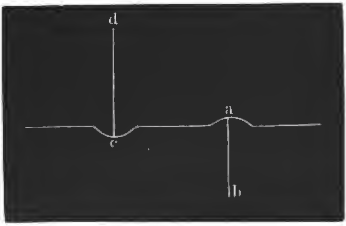
Die vollkommene Beweglichkeit der Theile, welche den Charakter des flüssigen Zustandes ausmacht, findet sich bei tropfbaren Flüssigkeiten überhaupt nur im Inneren der Masse. An den Aussenflächen, selbst da, wo diese mit den Wänden eines Behälters nicht in Berührung stehen, zeigt sich ein merklicher Widerstand gegen die Beweglichkeit der Theilchen. Drückt man z. B. mit einem wenig fettigen Glasstabe, der die Fähigkeit verloren hat, benetzt zu werden, mässig gegen die Oberfläche des Wassers, so lässt sich diese sehr merklich einbiegen, ohne durchbrochen zu werden. Eine mit sehr dünner Fettlage überzogene Nähnadel schwimmt sogar auf dem Wasser. Sie liegt dabei in einer ihrem

Umfange entsprechenden Vertiefung, ganz so, als ob die Flüssigkeit mit einer biegsamen Haut überzogen wäre. In der That, ist die Nadel zu schwer oder nicht fettig genug, vermag sie die durch ihr eigenes Gewicht gebildete Vertiefung in der Oberfläche zu durchbrechen, so dass sie nunmehr ganz vom Wasser umgeben wird, so wird sie durch nichts weiter gehindert, unterzusinken. Auffallender noch wie bei dem Wasser zeigt sich diese hautartige Beschaffenheit der Oberfläche bei dichteren Flüssigkeiten, z. B. beim Quecksilber. Quecksilber, in einem Beutel von Flor, fliesst trotz seines grossen Gewichtes nicht durch die weiten Zwischenräume desselben. Es verhält sich darin wie ein zusammenhängender grosser Tropfen. Bringt man Quecksilber auf eine Glas- oder Eisenplatte, oder giesst man etwas Wasser auf eine Fläche, die nicht davon benetzt wird, so können sich diese Flüssigkeiten wohl in Tropfen zerstreuen, aber sie werden nicht zerfliessen, wie man doch mit Rücksicht auf ihr Gewicht, sowie auf die Verschiebbarkeit ihrer Theile erwarten möchte. Kleine Tropfen auf wagerechter Unterlage zeigen fast genau die Kugelgestalt. Bei grösseren macht sich das Gewicht geltend und sie erscheinen mehr und mehr als abgeplattete Sphäroide. Noch grössere endlich ebnen sich in der Mitte und erst in der Nähe des kreisförmigen Randes behauptet sich eine starke Krümmung. Versucht man durch äusseren Druck einen Tropfen stärker abzuplatten, so wird ein Widerstand fühlbar, während er seine Gestalt verändert, und nach Entfernung des Druckes kehrt die anfängliche Tropfenform zurück. Berührt man einen Wassertropfen, der an einem Glasstabe hängt, mit der Spitze eines Messers und senkt diese dann langsam, so gehorcht der Tropfen anfangs diesem Zuge und streckt sich in die Länge. Dann reisst er sich aber plötzlich von der Messerspitze los und springt zurück gegen den Widerstand seines Gewichtes. Nähert man zwei Tropfen einander bis zur Berührung, so vereinigen sie sich mit beschleunigter Bewegung zu einem einzigen Tropfen von sphäroidaler Gestalt. War der eine Tropfen bedeutend kleiner als der andere, so springt ersterer im Augenblicke der Berührung mit Schnelligkeit in den grösseren über. Diese verschiedenen Erfahrungen deuten auf elastische Kräfte, deren Vorhandensein im Inneren der Masse gleichwohl unmöglich ist, indem dies dem Begriffe vollkommener Verschiebbarkeit widersprechen würde; sie müssen folglich auf der äussersten Oberfläche ihren Sitz haben.

Es ist früher erläutert worden, dass die Bedingung vollkommener Beweglichkeit der Theilchen das Vorhandensein wechselseitiger Anziehungen und Abstossungen nicht ausschliesst, sobald nur diese Aeusserungen der Molecularkräfte überall gleich sind, so dass durch die Verschiebung eine Störung des Gleichgewichtes nicht herbeigeführt werden kann. Diese Voraussetzung kann für die an der Oberfläche befindlichen Theile, da sie nicht nach allen Richtungen hin von Flüssigkeit umgeben sind, unmöglich stattfinden. Hier muss daher jede Verrückung von einer Störung der Gleichgewichtslagen begleitet sein.

Ein Theilchen *a* (Fig. 206) werde z. B. aus der Oberfläche hervorgezogen, so vereinigen sich die Molekularwirkungen der seitwärts und tiefer liegenden Theile zu einer Resultirenden *a b*, wodurch das Theilchen *a* zurückgetrieben wird. Versucht man umgekehrt ein Theilchen *c* gegen das Innere der flüssigen Masse zu schieben, so bilden die Molekularkräfte der seitwärts liegenden Theile eine Resultirende *c d*, wodurch *c* einen Druck nach Aussen erfährt.

Fig. 206.



Das Verhalten der Oberflächen tropfbarer Flüssigkeiten erinnert demnach an die Eigenthümlichkeit des festen Zustandes; sie sind bis zu einem gewissen Grade elastisch und geben äusseren Eindrücken nicht ganz willig nach, sie besitzen also mehr die Beschaffenheit des weichen als des flüssigen Zustandes. Bis zu welcher Tiefe diese Abweichung sich geltend macht, ist unbekannt. Jedenfalls ist sie nur auf äusserst geringe Tiefe wahrnehmbar. Die aus den Flüssigkeiten, z. B. aus Seifenwasser, sich erhebenden Luftblasen sind häufig von einer flüssigen Hülle von ausserordentlicher Dünne der Wände umgeben. Der Stoff dieser Hülle besitzt eine äussere und eine innere Oberfläche, und gleichwohl hat man Gründe, zu vermuthen, dass zwischen beiden noch Theile von vollkommener Flüssigkeit befindlich sind.

Die eigenthümliche Wirksamkeit der Molekularkräfte an der Oberfläche tropfbar flüssiger Massen ist die Ursache einer Reihe von Erscheinungen, welche man mit dem gemeinschaftlichen Namen Capillar-Phänomene umfasst. So ist die Tropfenbildung eine Capillarerscheinung, ebenso die Eigenschaft der aus Flüssigkeiten aufsteigenden Gase, sich mit einer dünnen, feuchten Hülle, gleichsam mit einer Blase zu umgeben.

Es ist vorher gezeigt worden, dass die Oberflächen der Flüssigkeiten Elasticität besitzen und dass diese sogleich in Anspruch genommen wird, sowie ein Theilchen über die Ebene seiner nächsten Umgebungen hervortritt. Gekrümmte Oberflächen, mag nun ihre Krümmung hohl oder gewölbt sein, befinden sich daher in einem Zustande elastischer Spannung, d. h. jeder Punkt erleidet (ähnlich wie bei einer Stahlfeder, die man gebogen hat) einen Druck in der Richtung gegen den Mittelpunkt der Krümmung. Mit der Stärke der Krümmung vermehrt sich dieser Druck, und zwar wie aus der näheren Analyse dieses Verhaltens hervorgeht, für gleiche Bögen (für eine gleiche Anzahl Grade der Krümmung) im geraden Verhältnisse zur Grösse ihrer Halbmesser. Die Kugelgestalt als Gleichgewichtszustand isolirter flüssiger Massen ist eine unmittelbare Folge jener von der Oberfläche ausgehenden Einwir-

kungen. Denn angenommen, verschiedene Stellen der gekrümmten Oberfläche des Tropfens entsprechen Kugelabschnitten von ungleich grossen Halbmessern, so muss an diesen verschiedenen Stellen ein ungleich grosser Druck nach Innen entstehen; der am stärksten gebogene und dadurch auch am stärksten gespannte Theil des Umfanges wird sich aufbiegen, so lange bis überall einerlei Krümmung und gleicher Spannungszustand eingetreten ist, d. h. bis der Tropfen die Kugelgestalt angenommen hat. Aus demselben Grunde müssen Gasblasen im Inneren einer Flüssigkeit Kugeln bilden. Sie sind gleichsam negative Tropfen und ihr Auftreten ist ein überzeugender Beweis, dass die Tropfenbildung von keinem von der inneren Masse ausgehenden Einflusse abhängig ist.

Das Phänomen der Tropfenbildung lässt sich in sehr belehrender Weise verfolgen, indem man Flüssigkeiten zusammenbringt, die sich nicht chemisch vermischen und deren Dichtigkeit so wenig wie möglich verschieden ist. So z. B. Olivenöl mit einem Gemische von Weingeist und Wasser in solchen Verhältnissen, dass seine Dichtigkeit derjenigen des Oeles gleichkommt. In einem solchen Gemische schwebt das Oel wie gewichtlos und man gewinnt Zeit, grosse Massen davon zu vereinigen. Man hat auf diese Weise flüssige Kugeln bis zu $^1/_{10}$ Meter Durchmesser erhalten. Die Kugelgestalt erscheint allemal, so wie eine Flüssigkeit der freien Thätigkeit der Molekularkräfte überlassen bleibt. Es lassen sich auch andere Gleichgewichtsgestalten hervorrufen, aber sie erfordern stets besondere Vorkehrungen. Um z. B. einen flüssigen Cylinder zu bilden, werden Scheiben von Eisen von gleichem Durchmesser in dem weingeistigen Gemische parallel wie die Grundflächen eines geraden Cylinders einander gegenüber gestellt. Zwischen beide bringt man dann das Olivenöl, das an dem Eisen sehr fest adhärirt, in grösseren Massen als zur Bildung des Cylinders nöthig ist und entfernt die eine Scheibe langsam von der anderen. Vertauscht man die Scheiben mit Ringen von Eisendraht, so entsteht ein Cylinder mit kugelsegmentförmig abgerundeten Endflächen. Es ist klar, dass die Oberflächenspannung dieser Kugelsegmente (der Druck nach Innen) sich mit derjenigen der Cylinderfläche ins Gleichgewicht setzen muss. Dies kann aber, wie die Rechnung lehrt, nur dann geschehen, wenn der Halbmesser der Kugel, welcher die Segmente angehören, gleich ist dem Durchmesser des Cylinders. In der That ergeben sich diese Verhältnisse, nachdem die cylindrische Umfangsfläche in genügender Vollkommenheit ausgebildet ist.

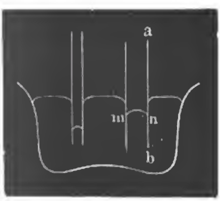
Das Streben zur Bildung abgerundeter Tropfen zeigt sich auch in den Gefässen, sobald deren Wände von der Flüssigkeit nicht benetzt werden. Aus diesem Grunde steht z. B. das Quecksilber gewöhnlich von den Wänden der Glasgefässe ab und bildet eine mehr oder weniger gekrümmte Oberfläche. In weiten Behältern bemerkt man die Krümmung nur in der Nähe des Randes, in cylindrischen Röhren von weniger als 12 Linien erstreckt sie sich aber bis in die Mitte und es zeigt sich eine Erhebung des mittleren Theiles über den Rand, der sogenannte

onvexe Meniskus. In engen Röhren gewinnt der Meniskus mehr nd mehr die Gestalt eines vollkommenen Kugelabschnittes und bei)urchmessern von weniger als 1 Linie sogar die einer Halbkugel.

Die gewölbte Oberfläche bewirkt in Folge ihres Spannungszustan- es einen Druck gegen die flüssige Masse, gleichlaufend mit der Cylin- eraxe des Rohres; d. h. die auf die verschiedenen Punkte der Krüm- nung einwirkenden Pressungen haben eine Resultirende winkelrecht ;egen die Basis der Krümmung. Ist die gekrümmte Oberfläche ein Kugelsegment, so sind die von ihrer Elasticität abstammenden Pressun- ;en an allen Punkten der Oberfläche gleich und gegen den Mittelpunkt ler Kugelkrümmung gerichtet. Der resultirende Druck gegen die Basis vird dann gefunden, indem man (wie schon früher S. 127 erläutert wurde) hren Flächeninhalt, d. i. die Querschnittsfläche des Rohres, mit dem auf lie Flächeneinheit der Krümmung wirkenden Drucke multiplicirt. Nun ermehrt sich der Druck auf die Flächeneinheit mit der Stärke der Krümmung und zwar genau im umgekehrten Verhältnisse der Grösse ler Kugelhalbmesser, welchen die Krümmung angehört; die von dem Meniskus abhängige, der Cylinderaxe gleichlaufende Einwirkung verhält ich daher wie die Querschnittsfläche des Rohres, oder was dasselbe aus- lrückt, wie das Quadrat des Röhrenhalbmessers, dividirt durch den Krümmungshalbmesser. Ist der Meniskus eine Halbkugel, so ist sein Krümmungshalbmesser dem Halbmesser des Rohres gleich. Zwei Me- nisken, die beide Halbkugeln sind, sich aber in Röhren von ungleicher Weite befinden, werden demnach gegen ihre Grundflächen Pressungen usüben, die sich wie die Halbmesser dieser Grundflächen verhalten, . B. bei einem Rohre von doppelter Weite sich verdoppeln. Denkt nan sich diese Pressungen in die Gewichte flüssiger Säulen verwandelt, velche anstatt der Menisken auf deren Grundflächen ruhen, so werden ich die Höhen dieser Säulen umgekehrt wie die Röhrenweiten verhalten nüssen. Z. B. in dem Rohre von doppelter Weite, also vierfacher Querschnittsfläche, übt eine Säule von halber Höhe einen doppelten Druck auf ihre Basis.

Wenn ein Glasrohr von geringer Weite *ab* (Fig. 207) in ein Gefäss nit Quecksilber eingetaucht wird, so bildet die Oberfläche des einge- lrungenen flüssigen Metalles einen convexen Meniskus. Der Druck des- selben gegen seine Basis *mn* vermehrt den Druck der flüssigen Säule im Rohre und verhindert dadurch ihre Erhebung bis zu dem Spiegel des Behälters. Die Senkung entspricht der Höhe einer Quecksilbersäule, deren Dicke gleich der Weite des Rohres und deren Gewicht gleich ist der nieder- drückenden Kraft des Meniskus; sie muss folglich zunehmen, je geringer der Durch- messer des Rohres.

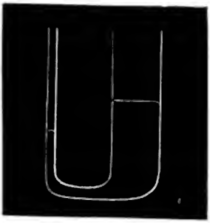
Fig. 207.



Da diese scheinbare Abweichung vom hydrostatischen Gesetze bei den engsten Röhren, den sogenannten Haarröhrchen (Capillarröhrchen), am auffallendsten ist, so gab man derselben schon in früher Zeit den Namen Capillarität oder Haarröhrchenwirkung. Danach wurde dann später die ganze Classe von Erscheinungen benannt, die von der Wirksamkeit der Molecularkräfte an den Oberflächen abhängen.

Wenn ein Rohr von sehr geringer Weite mit einem anderen von wenigstens 12 Linien Durchmesser communicirt (Fig. 208) und man in das weitere Quecksilber giesst, so bleibt der mittlere Theil der Oberfläche eben, es entsteht kein Meniskus und also auch keine Capillarsenkung. Im engen Rohre zeigt sich aber eine mehr oder weniger bedeutende Senkung, und der Höhenunterschied beider Säulen ist gleich der Kraft des Meniskus im engen Rohre, diese Kraft durch das Gewicht einer Quecksilbersäule ausgedrückt. In verschiedenen Röhren, alle von so geringer Weite, dass die darin gebildeten Quecksilberkuppen die Gestalt von Halbkugeln annehmen, verhalten sich die Capillarsenkungen umgekehrt wie die Durchmesser der Röhren. Kennt man daher die Senkung nur in einem Rohre, so lassen sich die für andere geltenden im Voraus berechnen. Wenn zwei enge Röhren in Verbindung stehen, so sind die Wirkungen ihrer Menisken einander entgegengesetzt. Der Höhenunterschied beider Quecksilbersäulen ist daher in diesem Falle gleich dem Unterschiede beider Capillareffecte.

Fig. 208.



In einem trockenen Glasrohre von 1mm Weite beträgt die Capillardepression des chemisch reinen Quecksilbers, bei gewöhnlicher Temperatur 4,9mm und vermehrt sich in einem Rohre von der Hälfte dieser Weite auf das Doppelte u. s. w. Man darf aber nicht folgern, dass bei weiteren Röhren in gleichem Verhältnisse eine Verminderung eintreten werde. Z. B. bei 4mm Durchmesser des Rohres beträgt die Senkung nur 0,84mm, weil in diesem Falle der Meniskus, von welchem sie abhängt, einem Kugelsegmente von geringerer Höhe als derjenigen der Halbkugel entspricht. Um diese Capillarsenkung durch Rechnung bestimmen zu können, würde man zuvor aus der genau gemessenen Höhe der Quecksilberkuppe und dem Durchmesser des Rohres den Krümmungshalbmesser ableiten und dann sich erinnern müssen (siehe weiter oben), dass die niederdrückende Kraft des Meniskus bei gegebener Basis in demselben Verhältnisse abnimmt, als der Halbmesser seiner kugelförmigen Krümmung sich vergrössert. Die Berechnung der Capillardepression des Quecksilbers in Glasröhren, mit Zugrundelegung einiger, ein für allemal ausgeführter, zuverlässiger Messungen ist indessen nur in seltenen Fällen ausführbar, weil die Gestalt des Meniskus und seine niedrückende Kraft nicht nur von dem Durchmesser des Rohres, sondern auch von der Rein-

ꞈit des Quecksilbers, von der Beschaffenheit der Luft und selbst von ꞈr Natur der Glasmasse, nach noch nicht genau bekannten Gesetzen ꞈhängig ist. Z. B. in ein und demselben Rohre bildet sich bei freiem ꞈutritt der Luft, zumal wenn diese feucht ist, eine höhere Quecksilberꞈuppe als im luftleeren Raume. Quecksilber, das man einige Zeit in der ꞈuft kochend erhalten hat, bildet einen weniger convexen Meniskus als ꞈisselbe Quecksilber, wenn es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas ꞈler Kohlensäure ausgekocht worden war. Eine geringe Menge von ꞈuecksilberoxyd, durch Kochen mit metallischem Quecksilber darin aufꞈlöst, vermindert seine Fähigkeit, in engen Röhren eine convexe Oberꞈiche anzunehmen, so auffallend, dass man das so behandelte Queckꞈlber in trockenen Glasröhren nicht selten eine ebene und sogar in der ꞈitte eingebogene Oberfläche annehmen sieht. Man findet in solchen ꞈällen immer, dass das Quecksilber ziemlich fest an der Röhrenwand ꞈingt. Diese Erscheinung, wenn sie bei der Barometersäule auftritt, ꞈissert einen nachtheiligen Einfluss auf die Beweglichkeit derselben, es ꞈfordert dann stets einer mässigen Erschütterung, um die Säule in ꞈchwankung zu setzen.

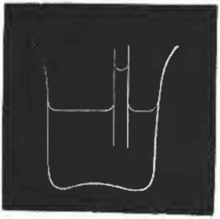
Wenn die Adhäsion der Behälterwand zu einer Flüssigkeit so gross ꞈt, dass sie sich benetzt, so kann eine dünne flüssige Schicht auch oberꞈalb des Niveaus hängen bleiben; durch diese werden dann andere flüsꞈge Theile an der Wand heraufgezogen und es bildet sich der erhabene ꞈissige Rand. In Röhren von geringer Weite verbreitet sich der Einꞈiss dieser ringsum von der überwiegenden Adhäsion der Wände ausꞈhenden Erhebungen bis über die Mitte hinaus, wodurch die ganze ꞈberfläche der Flüssigkeit eine einwärts gebogene (concave) Gestalt ꞈnehmen muss. Es entsteht der sogenannte concave Meniskus. Die ꞈrümmung dieser Einbiegung vermehrt sich bei abnehmender Weite der ꞈöhren und erhält in cylindrischen Röhren unter eine Linie Durchmesser ꞈie Gestalt einer hohlen Halbkugel. Die Natur des Stoffes der Röhrenꞈand ist darauf ganz ohne Einfluss, vorausgesetzt nur, dass derselbe von ꞈer Flüssigkeit vollständig benetzt werde.

Der concave Meniskus verhält sich wie der Abschnitt einer Blase; ꞈlle Theile seiner Fläche befinden sich in einem Zustande elastischer ꞈpannung und äussern demgemäss einen Druck gegen den Mittelpunkt ꞈrer Krümmung. Die Richtungen dieser Pressungen gehen von dem ꞈnneren der flüssigen Masse nach Aussen; sie vereinigen sich zu einer ꞈesultirenden winkelrecht gegen die Basis der Krümmung, d. i. winkelꞈecht gegen die Querschnittsfläche des Rohres, welche, durch das Geꞈicht einer flüssigen Säule gemessen, von dem Drucke der im Rohre ꞈirklich vorhandenen flüssigen Säule in Abzug kommt.

Es ist hiernach einleuchtend, dass die Flüssigkeiten in engen Röhꞈen, deren Wände sie benetzen (Fig. 209), sich über das Niveau ꞈes Behälters so weit erheben müssen, bis der hydrostatische Druck der ꞈehobenen Säule gleich ist der elastischen Kraft, welche der concave

Meniskus in der Längenrichtung des Rohres ausübt. Kann der Meniskus als ein Kugelsegment angesehen werden, so verhält sich der ganze davon abhängige Druck direct wie das Quadrat der Röhrenweite und umgekehrt wie der Halbmesser der gekrümmten Oberfläche. In engen Röhren, deren Menisken Halbkugeln sind, stehen daher die Gewichte der über das Niveau gehobenen flüssigen Säulen im directen und ihre Höhen im verkehrten Verhältnisse ihrer Durchmesser (S. 136). Z. B. in einem Glasrohre von 2^{mm} Durchmesser erhebt sich reines Wasser von $8{,}5^0$ C. auf $15{,}1^{mm}$ Höhe. In einem Rohre von 1^{mm} Weite steigt es auf $30{,}2^{mm}$ Höhe. Die Gewichte beider Wassersäulen sind gleich den Capillareffecten in beiden Röhren, sie verhalten sich wie 2 : 1, also direct wie die Röhrenweiten.

Fig. 209.



Da sich die Capillarerhebungen in engen Röhren umgekehrt wie die Halbmesser der Röhren verhalten, so folgt, dass die Höhe der gehobenen Säule, multiplicirt mit ihrem Radius, für jede gegebene Flüssigkeit eine beständige Zahl bilden muss. Diese Zahl ändert sich übrigens von einer Flüssigkeit zur anderen und vermindert sich bei erhöhter Temperatur. Diese beständige Zahl H, sowie das Gesetz ihrer Abnahme durch Erwärmung ist bei mehreren Flüssigkeiten durch Versuche ermittelt worden. In der folgenden Tabelle sind einige der interessantesten Fälle zusammengestellt zugleich mit den Temperaturgrenzen, zwischen welchen die Formeln, welche das Gesetz der Abnahme der Capillarwirkung ausdrücken sollen, Geltung haben. Es bedeutet *t* die Temperatur der Flüssigkeit.

	Specif. Gew. bei 0°	H^{mm}	
Wasser . .	1,0000	$15{,}332 - 0{,}0286\,t$;	zwischen 0° bis 82°
Aether . . .	0,7370	$5{,}400 - 0{,}0254\,t$;	„ — 6° „ 35°
Olivenöl . .	0,9150	$7{,}461 - 0{,}0105\,t$;	„ 15° „ 150°
Terpenthinöl	0,8902	$6{,}760 - 0{,}0167\,t$;	„ 17° „ 137°
Alkohol . .	0,8208	$6{,}05 - 0{,}0116\,t - 0{,}000051\,t^2$;	zwischen 0° bis 75°
Schwefelsäure	1,840	$8{,}40 - 0{,}0153\,t - 0{,}000094\,t^2$;	„ 12° „ 90°

Das reine Wasser zeigt unter allen bis jetzt untersuchten Flüssigkeiten die stärkste Capillarerhebung. Durch jeden darin aufgelösten Stoff, z. B. durch Aufnahme eines Salzes, wird sie vermindert.

Die Capillarerhebung ist, wie wir gesehen haben, das Resultat einer Kraft, die der Meniskus ausübt, und die sich immer dem hydrostatischen Drucke einer Flüssigkeitssäule vergleichen lässt, welche mit dem Meniskus einerlei Basis hat. Die Beschaffenheit des Rohres unterhalb des Meniskus ist ganz ohne Einfluss auf seine Kraft. Steigt z. B. das Wasser in einem Rohr von 1^{mm} Weite 30^{mm} hoch, so wird es dieselbe Höhe auch dann behaupten, wenn das Rohr unterhalb der gekrümmten Wasserfläche enger oder auch beliebig weiter wird.

Hat das in die Flüssigkeit eingetauchte Rohr überall gleiche Weite, ,ber die Höhe, zu der es über den Spiegel emporragt, ist geringer als liejenige, zu der sich die Capillarsäule erheben könnte, so vermag diese ;leichwohl nicht durch die obere Oeffnung auszutreten, sie steigt nur bis um Rande derselben und verflacht dann ihren Meniskus, bis seine, in 'olge der Aufbiegung abnehmende Kraft sich mit dem hydrostatischen)rucke der darunter hängenden Säule ins Gleichgewicht gesetzt hat.

Steht die Ausmündung des Haarröhrchens niedriger als der Spiegel ines damit communicirenden weiteren Behälters, so bildet die Flüssig- eit über dem Rande der engen Oeffnung einen convexen Meniskus, des- ›n Wirksamkeit nunmehr die entgegengesetzte Richtung annimmt, und adurch der höheren Säule im weiten Rohre das Gleichgewicht halten ann. Beträgt der capillare Niederdruck weniger als der Höhenunterschied eider Röhren, so wird der Meniskus zerrissen und die Flüssigkeit strömt aus.

Wenn man ein Haarrohr in eine Flüssigkeit eintaucht, und nachdem ch die Capillarsäule gebildet hat, wieder herauszieht, so fliesst sein ıhalt nicht aus, man findet im Gegentheil eine verlängerte Capillarsäule, 'eil die Wirksamkeit des oberen, concaven Meniskus durch die des un- ›ren, convexen (gebildet durch die am unteren Ende anhängende Flüs- gkeit) vermehrt wird.

Zwischen ebenen Flächen, z. B. zwischen Glasplatten getrennt ırch Metalldrähte von bekannter Dicke steigt eine benetzende Flüssigkeit ır halb so hoch, als in cylindrischen Röhren, deren Weite dem Abstande ›r Platten gleich kommt. Diese Thatsache steht in genauem Zusammen- ınge mit der Theorie, deren Grundzüge weiter oben erläutert worden sind.

Werden ebene Platten, einander parallel gegenüber an Fäden hän- ›nd in Wasser getaucht, und findet zwischen beiden eine Capillarerhe- ıng statt, so bewegen sie sich alsbald mit zunehmender Beschleunigung ›gen einander und fallen endlich zusammen, weil die capillare Aufsau- ıng zwischen beiden Platten ein Zuströmen der Flüssigkeit veranlasst, ıd dadurch ein Uebergewicht des Druckes auf die Aussenseiten er- ugt. Aus demselben Grunde bewegen sich kleine schwimmende und ›n der Flüssigkeit benetzte Körper, wie kleine Glaskugeln, Korkstücke, ıftblasen u. s. w. gegen einander und gegen die benetzten Gefässwände. :hwimmende Körper, die sich nicht benetzen, werden ebenfalls gegen nander gedrängt, weil die eingebogene Flüssigkeit zwischen beiden örpern niedriger steht als auf den Aussenseiten, diese folglich ein ebergewicht des Druckes erfahren. Wird dagegen nur der eine benetzt, ährend der andere unbenetzt bleibt, so entfernen sie sich von einander.

An einer jeden wohlbenetzten Fläche, welche senkrecht in das Was- r getaucht wird, erhebt sich ein flüssiger Bogen, der sich einerseits in e Längenrichtung der Fläche, andererseits in die Ebene des Wasser- iegels verläuft, und dessen aufwärts gerichteter Druck mit dem Ge- ːchte der gehobenen Flüssigkeit im Gleichgewichte steht. Gehört die ıgetauchte Fläche einem schwimmenden Körper an, z. B. einem schwim-

menden Glascylinder, so ist der Druck desselben gegen die Wasserfläche um das Gewicht des von ihm erhobenen flüssigen Bogens vermehrt, er muss daher in demselben Verhältnisse tiefer einsinken.

Eine gut benetzte Adhäsionsplatte, mit wagerechter Grundfläche auf die Wasserfläche gesetzt, umzieht sich, ganz so wie vorher der eingetauchte Cylinder, mit einem flüssigen Bogen. Hebt man die Platte über das Niveau, so hindert der an ihrem Rande festhängende flüssige Bogen das Eindringen der Luft. Der innere Raum unter der Platte muss sich daher mit Wasser füllen. Die Höhe der flüssigen Säule, die auf diese Weise gehoben werden kann, ist durch die Festigkeit ihres Umfanges bedingt, d. h. sie vermag nicht diejenige Höhe zu übersteigen, um welche sich die Flüssigkeit um einen benetzten Cylinder erheben kann, ohne abzureissen. Das Gewicht der mittelst einer Adhäsionsplatte gehobenen Säule ist also weder das Maass der Adhäsion noch dasjenige der Cohäsion der flüssigen Theile, wiewohl es mit der letzteren in einem gewissen Abhängigkeitsverhältnisse steht.

Leidenfrost'scher Versuch. — Die Benetzbarkeit ist, wie früher erläutert wurde, die Folge eines Uebergewichtes der Adhäsion über die Cohäsion. Wenn wir nun annehmen, dass die Wand eines Behälters von einer heissen Flüssigkeit eben so vollständig, wie von derselben Flüssigkeit bei niederer Temperatur benetzt wird, so müssen wir aus dieser Erfahrung schliessen, dass jenes Uebergewicht auch bei der höheren Temperatur noch fortdauert, ungeachtet, wie aus anderen Thatsachen bekannt ist, die absolute Grösse der Anziehungen der flüssigen Theile, so wohl gegen einander, wie gegen die Gefässwände abgenommen haben können und in der Regel auch abgenommen haben werden. — Viele Flüssigkeiten haben die Eigenschaft, wenn sie in offenen Gefässen erhitzt werden, beim Eintritte des Siedens eine feste Temperatur anzunehmen. Von diesem Augenblicke an behaupten sie folglich auch eine unveränderliche Stärke der Cohäsion ihrer Theile. Wurde nun ein Behälter, bevor man die Flüssigkeit einfüllte, zu einer den Siedpunkt der letzteren beträchtlich übersteigenden Temperatur gebracht, so hatte sich die Fähigkeit der Gefässwände, die flüssigen Theile anzuziehen, in stärkerem Verhältnisse vermindert, als die wechselseitige Anziehungskraft der letzteren. Es kann dann geschehen, dass die Cohäsion das Uebergewicht gewinnt und dass die Gefässwand, so lange man sie bei der höheren Temperatur erhält, nicht mehr benetzt wird. Die Flüssigkeit wird folglich die Tropfengestalt annehmen und, in grösseren Mengen eingebracht, sich so verhalten, wie Quecksilber in Behältern von Glas oder Eisen.

Man kennt diese Erscheinung unter dem Namen des Leidenfrost'schen Versuches. Häufig wird auch der Ausdruck: sphäroidaler Zustand zur Bezeichnung derselben gebraucht, indem mehrere Physiker die Vorstellung eines eigenthümlichen, von dem tropfbar-flüssigen abweichenden Zustandes damit verknüpft haben. Den Leiden-

rost'schen Versuch kann man mit jeder reinen und sehr heissen, am besten glühenden Metallplatte anstellen, indem man einige Tropfen Wasser darauf giesst. Auch viele andere können dazu gebraucht werden, jedoch nur solche, die die Eigenschaft besitzen sich in Dämpfe aufzulösen, und dadurch verhindert werden, die Temperatur der heissen Platte anzunehmen. Mit flüssigen Fetten und Oelen ist er unausführbar. Im Allgemeinen gelingt derselbe bei um so niedrigerer Temperatur der erhitzten Unterlage, je besser diese die Wärme leitet und je niedriger der Siedpunkt der Flüssigkeit ist. Nichtmetallische Gefässe sind nur aus dem Grunde wenig brauchbar zur Hervorbringung dieser Erscheinung, weil sie von der eingegossenen Flüssigkeit zu rasch abgekühlt werden. Um den Versuch in einer heissen Porzellan- oder Glasschaale zu zeigen, nimmt man besser Aether als Wasser, weil die erstere Flüssigkeit einen niedrigeren Siedepunkt hat und zur Verdampfung weniger Wärme braucht als die letztere. Will man grössere Wassermengen, z. B. 400 bis 500 Grm. in der Tropfenform erhalten, so sind dicke Silberschaalen das geeignetste Material. Sie werden zuerst zum Glühen erhitzt und dann die Flüssigkeit heiss eingegossen.

Die Adhäsion zwischen ungleichartigen Flüssigkeiten, auch wenn sie nicht chemisch mischbar sind, überwiegt fast immer die Cohäsion der gleichartigen Theile in dem Grade, dass ein Tropfen Flüssigkeit auf den Spiegel einer anderen schwereren Flüssigkeit gebracht, augenblicklich darauf zerfliesst. Nichtsdestoweniger kann der Leidenfrost'sche Tropfen auch auf flüssiger Unterlage gebildet werden, sobald sich nur ein hinreichend grosser Unterschied der Temperatur herstellen lässt. So nehmen Wasser und Weingeist auf heissem Quecksilber und auf dem Spiegel anderer geschmolzener Metalle sehr leicht die Tropfenform an; eben so Aether auf heissem Wasser oder heissem Oele.

Absorption. — Körper von lockerer, poröser Beschaffenheit, wie trockenes Holz, Löschpapier, vegetabilische und thierische Gewebe, gebrannter Thon, gebrannter und verarbeiteter Gyps, trockene Erde u. s. w. bieten einer jeden benetzenden Flüssigkeit zahllose Oeffnungen und enge Kanäle, durch welche die Flüssigkeit um so leichter eindringt, je enger sie sind. Wenn man sich erinnert, dass die Capillarkraft des Wassers, die bei Oeffnungen von z. B. 1 Millimeter Weite dem Druck einer Wassersäule von 30^{mm} gleich kommt, in Röhren von $^1/_{10}{}^{mm}$ schon durch das Gewicht einer Säule von 300^{mm}, bei $^1/_{100}{}^{mm}$ Durchmesser durch 3000^{mm} u. s. w. gemessen wird, so begreift man die unwiderstehliche Kraft, womit diese Flüssigkeit in die Zwischenräume poröser Stoffe eindringt, sich darin ausbreitet und erhebt. Auch versteht man, dass ein poröser Körper, der sich mit einer Flüssigkeit vollgesaugt hat, eben wieder durch die Capillarität verhindert wird, dieselbe freiwillig loszugeben; dass z. B. eine gewisse Grösse des Druckes erforderlich ist, um die von einem Filter aufgesogene (absorbirte) Flüssigkeit durchzupressen.

Die Capillarität, obschon sie das Eindringen flüssiger in die Zwischenräume fester Körper einleitet und begünstigt, ist gleichwohl unzureichend, um von der ungleichen Absorptionsfähigkeit poröser Stoffe, d. h. von ihrer Fähigkeit, von verschiedenen Flüssigkeiten ungleiche Mengen aufzusaugen, indem sie dabei mehr oder weniger anschwellen, Rechenschaft zu geben. Man hat z. B. gefunden, dass 100 Gewichtstheile trockener Ochsenblase in 24 Stunde aufnehmen:

reines Wasser	268	Thle.
mit Kochsalz gesättigtes Wasser	133	"
Weingeist von 84 Proc. . . .	38	"
Knochenöl	17	"

Man betrachtet diese Absorption als eine Adhäsionserscheinung, wobei die Capillarität gleichsam nur das Mittel bildet, die inneren Flächen des porösen Körpers aufzuschliessen und dadurch die Berührungspunkte zwischen den festen und flüssigen Theilen zu vervielfältigen. Je stärker ihre wechselseitige Anziehung, in demselben Maasse verbreitet sich die eingedrungene Flüssigkeit mehr und mehr gleichförmig zwischen den Theilen des porösen Körpers und erweitert dadurch den inneren Raum. Die Gewalt, womit dies geschieht, ist in manchen Fällen ausserordentlich gross, und fähig sehr bedeutende Widerstände zu überwinden. Dem Anschwellen der thierischen Haut durch das eingedrungene Wasser setzt sich z. B. die nicht geringe elastische Kraft der letzteren fortwährend entgegen. Bringt man die mit reinem Wasser gesättigte Haut in Berührung mit Kochsalz oder mit Alkohol, so nimmt das Wasser einen Theil davon auf; allein seine Anziehung zur Haut wird dadurch vermindert, die Elasticität der letzteren gewinnt das Uebergewicht und sie schrumpft zusammen, indem ein Theil ihres flüssigen Inhaltes ausgepresst wird.

Wird ein Stück mit Oel getränkter Blase mit reinem Wasser bedeckt, so tritt das Oel nach und nach vollkommen aus, und wird durch dieselbe Menge Wasser ersetzt, wie wenn vorher kein Oel vorhanden gewesen wäre. Es bedarf keiner deutlicheren Belege, um einzusehen, dass poröse Stoffe zu verschiedenen Flüssigkeiten, von welchen sie scheinbar gleich gut benetzt werden, dennoch eine ungleiche Flächenanziehung äussern, und zwar dass sie diejenigen am stärksten anziehen, von welchen sie die grössten Mengen einzusaugen vermögen.

Diffusion tropfbarer Flüssigkeiten. — Wenn man zwei mischbare Flüssigkeiten mit der Vorsicht über einander schichtet, dass sie nicht sogleich durch mechanische Ursachen vermengt werden; wenn man z. B. Wasser vorsichtig auf Schwefelsäure oder eine concentrirte Salzlösung, oder auch Weingeist auf Wasser oder Terpenthinöl bringt, so kann es gelingen, dass der Uebergang der einen Flüssigkeit zur anderen anfangs durch eine Grenzfläche scharf bezeichnet ist. Wird die Gefässwand von der einen Flüssigkeit stärker als von der anderen be-

netzt, so ist diese Uebergangsfläche in Röhren von geringer Weite gekrümmt, convex gegen diejenige Flüssigkeit, welche die geringere Anziehung äussert, concav gegen die andere. Nach und nach verschwindet aber diese scharfe Begrenzung; die eine Flüssigkeit hebt, die andere senkt sich durch die blosse Einwirkung innerer Kräfte, und so verbreiten sich allmälig Theile der einen Flüssigkeit im ganzen Umfange der anderen.

Dieses wechselseitige Ueberströmen zweier Flüssigkeiten, einer jeden in die Masse der anderen, wird von vielen Chemikern mit dem Worte: Diffusion bezeichnet. Die Diffusion geht stets mit grosser, jedoch zwischen verschiedenen Flüssigkeiten nicht gleicher Langsamkeit vor sich. Ihr letztes Ziel ist wahrscheinlich in allen Fällen eine gleichförmige Vermischung beider Flüssigkeiten.

Die Ursache der Diffusion ist das Stattfinden eines Uebergewichtes der Molekularanziehung zwischen ungleichartigen Theilchen über diejenige zwischen gleichartigen Theilchen. Es ist nicht zu zweifeln, dass unter sonst gleichen Umständen die Schnelligkeit der Bewegung mit diesem Uebergewichte gleichen Schritt halten wird. Aber auch die Summe einander anziehender Theilchen, welche im Umfange jeder Flächeneinheit sich gegenüberstehen, muss darauf von Einfluss sein. Man darf daher voraussetzen, dass im Allgemeinen die Diffusion anfangs am raschesten vor sich geht und sich in dem Maasse verlangsamt, als die beiden Flüssigkeiten sich mehr und mehr vermischen oder die chemische Verschiedenheit je zweier übereinander liegender Schichten sich vermindert. Man denke sich zwei mischbare Flüssigkeiten durch ein senkrechtes cylindrisches Rohr so getrennt, dass ihre Vermischung nur durch dieses Rohr stattfinden kann. Die untere Mündung desselben tauche z. B. in eine Kochsalzlösung, welche dauernd concentrirt erhalten wird; die obere sei mit reinem Wasser umgeben, das man öfter erneuert. Gesetzt, das Rohr habe anfangs nur Wasser enthalten, so werden sich allmälig Salztheile darin erheben, und es werden sich Schichten Salzlösung bilden, von unten nach oben mit abnehmender Concentration, in der Art dass die unterste Schicht mit Salz noch ganz gesättigt, die oberste fast nur reines Wasser ist. Es ist einleuchtend, dass während eines regelmässigen Fortganges der Diffusion gleiche Salzmengen sich in gleichen Zeiten von Schicht zu Schicht erheben und oben austreten, und dass ebenso gleiche Wassermengen gleichzeitig von Schicht zu Schicht niedersinken müssen. Die Stärke dieser Bewegung ist von der Molekularthätigkeit zwischen je zweien Schichten, und diese wieder von dem Unterschiede ihres Salzgehaltes abhängig. Nimmt man ein längeres Rohr, so vermindert sich der Sättigungsunterschied zwischen Schichten von gleicher Höhe. Die Stärke der Diffusion muss folglich abnehmen. — Bei der Diffusion von Salzlösung und Wasser hat man diese Abnahme der Bewegung, für Röhren von gleicher Weite, ihrer Länge proportional, und den Sättigungsgrad der das Rohr ausfüllenden Schichten von

unten nach oben in arithmetischem Verhältnisse abnehmend gefunden; d. h. die Diffusion der Kochsalzlösung in reines Wasser verhält sich wie ihr Gehalt an Chlornatrium. Ebenso ist es wahrscheinlich für viele andere Salzlösungen und im Allgemeinen für solche Flüssigkeiten, die nur äusserst geringe Verwandtschaften zeigen. Verschiedenartige Lösungen bei gleicher Dichtigkeit und gleicher Temperatur genommen, zeigen hinsichtlich der Schnelligkeit, womit sie in Wasser diffundiren, sehr grosse Verschiedenheiten. So soll (Graham) Schwefelsäure von 1,2 specif. Gewichte um mehr als die Hälfte stärker als Chlornatrium und fast sechsmal so stark als schwefelsaures Kupferoxyd in Wasser diffundiren. Durch Erwärmung vermehrte sich die Diffusion in sehr bemerkbarer Weise bei allen Lösungen, welche in dieser Beziehung untersucht worden sind.

Sind in einer Lösung Salze gemischt, welche sich nicht mit einander chemisch verbinden, so diffundiren sie weder in derselben Menge noch in demselben Verhältnisse, wie einzeln aus ihren Lösungen in eben so viel Wasser. Gewöhnlich wird dabei die Diffusion desjenigen Salzes, welches an und für sich das geringste Diffusionsvermögen besitzt, noch weiter vermindert.

Die Diffusion scheint sich hiernach als ein Hüfsmittel zu bieten, eine theilweise Scheidung gemischter Salze zu bewirken.

Aber auch solche Mischungen verschiedener Stoffe, welche nach den gewöhnlichen Vorstellungen feste chemische Verbindungen bilden, können (nach Graham) in manchen Fällen durch die Diffusion getrennt werden. Z. B. aus einer bei 20° C. gesättigten Lösung von zweifach-schwefelsaurem Kali diffundirten während 50 Tagen 31,8 zweifach-schwefelsaures Kali und 12,8 Schwefelsäurehydrat, so dass eine theilweise Zersetzung des Doppelsalzes vor sich gegangen sein musste. — Ebenso diffundirte aus einer Alaunlösung verhältnissmässig etwas mehr schwefelsaure Thonerde als schwefelsaures Kali. — Sogar schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali, wenn sie aus Lösungen in Kalkwasser diffundiren, sollen eine theilweise Zersetzung erfahren, indem die äussere Flüssigkeit etwas Alkali im Ueberschusse aufnimmt.

Endosmose. — Wenn zwei mischbare Flüssigkeiten durch eine poröse Scheidewand getrennt sind, welche wenigstens von einer derselben benetzt wird, so dass ihre wechselseitige Berührung nicht ganz unterbrochen ist, so geht ihre Vermischung durch Diffusion fortdauernd vor sich und wird in diesem Falle Endosmose genannt. Angenommen, es werde ein offenes Glasrohr auf der einen Seite mit Blase überbunden, dann theilweise mit Salzwasser gefüllt und in ein Gefäss mit reinem Wasser eingetaucht. Die Blase wird von der einen Seite Wasser, von der anderen Salzwasser aufnehmen; so kommen beide Flüssigkeiten in Berührung, mischen sich und müssen endlich eine Schichtenfolge bilden in der Art, wie wir dieselbe früher als dem Vorgange der Diffusion eigenthümlich betrachtet haben, nämlich von der Wasserseite her mit zu-

ehmendem Salzgehalte. Aus der verdünntesten (der untersten in unsem Beispiele) dieser Schichten muss fortdauernd Salz zum äusseren Vasser, aus der concentrirtesten, Wasser zur Salzlösung treten, ganz so ie es den Gesetzen der Diffussion entspricht. Insofern bietet die Endosose nichts Bemerkenswerthes. Dadurch unterscheidet sie sich aber äufig in sehr auffallender Weise von der Diffusion zwischen Flüssigkein bei freier Berührung, dass beide, wenn sie durch eine poröse, für nen geringen hydrostatischen Druck undurchdringliche, oder auch nur enig durchdringliche Wand getrennt sind, in ungleichen Mengen zu nander übertreten, da doch ihre wechselseitige Molekularanziehung, die rsache ihres Ueberganges zu einander und ihrer Vermischung, auf beien Seiten nothwendig gleich sein musste.

Man nehme zwei getheilte Glasröhren *a* und *b* (Fig. 210) von einerlei Weite. Die Röhre *a* werde mit Blase verschlossen und mit Salzwasser bis zu einer beliebigen Höhe angefüllt, dann in die Röhre *c*, welche destillirtes Wasser enthält, mittelst eines gut schliessenden Korkes mit Ausschluss aller Luftbläschen eingesetzt. Bei *d* liegt ein kleines Bleischrotkorn, welches ventilartig die Oeffnung der Capillarröhre schliesst. In die Röhre *b* kommt reines Wasser und zwar, um das Gewicht des Schrotkornes im Gleichgewichte zu halten, etwas mehr Wasser, als zur Herstellung des Niveaus in beiden Röhren *a* und *b* nöthig ist. Die Flüssigkeit in *a* nimmt an Volumen zu, und es kann ihre Steighöhe an der Theilung abgelesen werden, in *b* nimmt das Niveau in gleichem Verhältnisse ab. Wenn man die Flüssigkeit in *b* durch Nachgiessen von frischem Wasser aus einem Tropfglase auf dem ursprünglichen Standpunkte erhält, so ergiebt sich das Gewicht des aus *b* in *a* übergetretenen Wassers aus dem Gewichtsverluste des Tropfglases. Auf diese Weise urde z. B. gefunden, dass wenn die Röhre *a* eine gesättigte Kochsalzisung enthält, ihr Volumen nahe um die Hälfte zunahm. So viel war lso Wasser mehr zur Salzlösung, als umgekehrt von dieser zu jenem bergegangen. Wendet man verdünntere Lösungen an, so zeigt sich ein eringerer Unterschied. Ueberhaupt findet man je nach der Wahl der lüssigkeiten, die man durch poröse Scheidewände zu einander diffundin lässt, und ebenso je nach der Beschaffenheit der Scheidewände selbst, hr ungleiche Uebergangsverhältnisse. Fast immer jedoch geht die eine lüssigkeit schneller über als die andere, und zwar ist die am stärksten eschleunigte zugleich diejenige, welche um stärksten von der porösen ubstanz absorbirt wird. So das Wasser gegenüber dem Salzwasser nd Weingeist. Erfahrungsmässig besitzt das reine Wasser allen wässegen Lösungen gegenüber das Uebergewicht.

Fig. 210.



Bei der Endosmose zwischen Wasser und Salzlösungen durch eine

gegebene poröse Wand, scheint die Menge des in der Zeiteinheit übergehenden Salzes der Dichtigkeit der Lösung proportional zu sein; die Menge des in beliebiger Zeit und ganz unabhängig von der Dichtigkeit der Lösung ausgetretenen Salzes stets durch eine verhältnissmässige Menge Wasser ersetzt zu werden, z. B. die dreifache Salzmenge durch dreimal so viel Wasser als die einfache Salzmenge. Diese endosmotisch proportionale Wassermenge, welche je nach der Beschaffenheit des Salzes und der porösen Scheidewand verschieden ist und bei erhöhter Temperatur sich vermehrt, wird von einigen Naturforschern das **endosmotische Aequivalent** des betreffenden Salzes genannt.

Die ungleiche Schnelligkeit der Endosmose zweier Flüssigkeiten erklärt sich aus der ungleichen Flächenanziehung, welche die poröse Scheidewand gegen beide ausübt. Befindet sich z. B. ein Stück Blase auf der einen Seite in Berührung mit Wasser, auf der anderen mit Salzwasser; so wird zwar von beiden Flüssigkeiten absorbirt, allein da die Adhäsion des Wassers bei weitem die grössere ist, so wird es mit grösserer Kraft eingesogen und würde das Salzwasser verdrängen, wenn dieses nicht die Fähigkeit besässe sich mit dem Wasser zu mischen. Nachdem endlich eine Art beweglichen Gleichgewichtes zwischen den thätigen Kräften hergestellt ist, hat sich die Blase vorzugsweise mit Wasser gefüllt. Eine gewisse Menge Salz ist eingedrungen, nicht in Folge der Adhäsion der Blase zum Salzwasser, welche durch eine überwiegende Kraft aufgehoben ist, sondern vermöge der Anziehung des Wassergehaltes der Blase zur Salzlösung. Der flüssige Inhalt der porösen Scheidewand ist also als ein Gemisch von Wasser mit verhältnissmässig wenigem Salz zu betrachten. So kommt es, dass an der Uebergangsseite zum Wasser, diesem eine sehr verdünnte Salzlösung (in der Blase) gegenübersteht, und der Uebergang des Salzes zum Wasser demgemäss nur sehr langsam stattfinden kann; während an der Uebergangsseite zum Salzwasser dieses von einer sehr verdünnten Salzlösung (im Inneren der Blase) begrenzt wird, der Uebergang des Wassers zum Salzwasser daher mit verhältnissmässiger Schnelligkeit erfolgen muss. Das austretende Wasser kann nicht durch ein gleiches Volumen Salzwasser ersetzt werden, weil vermöge der stärkeren Anziehung der Blase zum reinen Wasser, der Ersatz mit grösserer Schnelligkeit von der Wasserseite herbeigeführt wird.

Die Endosmose des Wassers ist von zweien Kräften abhängig, nämlich von dem Unterschiede der Flächenanziehung des Stoffes der Scheidewand zum Wasser und zu der Salzlösung, vermehrt um die Anziehung des Wassers zum Salzwasser, während die Endosmose des Salzwassers nur durch die wechselseitige Anziehung beider Flüssigkeiten bedingt ist.

Wäre die Grösse dieser Kräfte für verschiedene Flüssigkeiten und absorbirende Scheidewände bekannt, so würde man die Unterschiede der Endesmose im Voraus berechnen können. So könnte umgekehrt die Endosmose benutzt werden, um die Unterschiede jener Kräfte zu bestimmen.

Wenn ein mit Wasser gefüllter Raum auf zwei Seiten mit porösen

Vänden, z. B. mit Blase geschlossen, und die eine dieser Wände durch Berührung mit einer Flüssigkeit benetzt erhalten, die andere aber von er Luft bespült wird, so verdunstet die Feuchtigkeit an der äusseren 'läche, wird aber durch Zutritt von Wasser aus dem Inneren stets wieer ersetzt. Die Flüssigkeit gewinnt auf diese Weise eine Bewegung egen die verdunstende Oberfläche, ihre Menge vermindert sich allmälig, nd in demselben Verhältnisse entsteht ein Uebergewicht des äusseren)ruckes gegen die Behälterwände. Flüssigkeiten, welche einzelne Theile er Blase von Aussen berühren: Wasser, wässerige Lösungen, Oele, Veingeist u. s. w. können durch diesen Druck in den inneren Raum, elbst durch mehrere Blasenstücke hindurch, eingetrieben werden.

Die Hautausdünstung der Thiere, so wie die Verdunstung, welche n der Oberfläche der Lunge statt hat, muss nothwendig eine ähnliche ewegung der Flüssigkeiten im Inneren des Thierkörpers, nämlich eine ewegung nach der verdunstenden Oberfläche hin, herbeiführen. In anlicher Weise ist ohne Zweifel die Aufnahme des Wassers in den Vurzeln der Pflanzen, so wie das Aufsteigen der Säfte bis zu den höchen Spitzen der Bäume durch die Verdunstung aus den Zweigen, Blättern, Blüthen und Früchten bedingt.

Als eine der Endosmose verwandte Erscheinung muss man auch ie bekannte Thatsache betrachten, dass weingeistige Gemische, in orösen Behältern aufbewahrt, sich concentriren. Bringt man eine solche Iischung z. B. in eine Ochsenblase, so nimmt diese vermöge ihrer überiegenden Absorptionsfähigkeit zum Wasser fast nur von dem letzteren uf. Die Verdunstung an der Aussenfläche muss daher vorzugsweise as Wasser treffen.

Von den Eigenschaften der Gase.

Die Luft und alle ähnlich beschaffenen Körper führen den gemeinhaftlichen Namen: Gase oder gasförmige Körper. Sie theilen it den anderen Körpermassen die Eigenschaft, Gewicht zu besitzen, und it den tropfbaren Flüssigkeiten insbesondere diejenige einer grossen eweglichkeit und Verschiebbarkeit ihre Theile. Diese letztere Eigenhaft, die Grundbedingung der Flüssigkeit, zeigen sie sogar in weit vollommenerem Grade als die tropfbaren Flüssigkeiten.

Die allgemeinen Gesetze des Gleichgewichtes und der Bewegung des lüssigen müssen daher für die luftförmigen Körper dieselbe Geltung haben.

Wird atmosphärische Luft oder irgend ein anderes Gas unter gegenem Drucke in ein Behälter geschlossen, so muss dieser Druck, wenn ıch nur von einer Seite einwirkend, sich dennoch überall hin, und bis ı den Behälterwänden mit gleicher Stärke fortpflanzen.

In Ruhe kann sich ein Gas nur dann befinden, wenn seine Theile ıch allen Richtungen gleichen Druck ausüben und eben so wieder emangen. Der Druck der Luft, vermöge ihres Gewichtes, muss nach eingetretener Ruhe in gleicher horizontaler Höhe überall gleich sein, der-

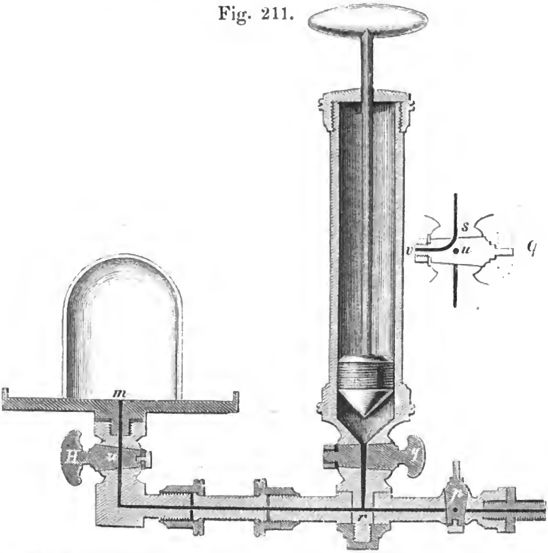
selbe lastet nicht nur auf den Unterlagen, sondern wirkt mit gleicher Stärke seitwärts und aufwärts. Jeder in die Luft getauchte Körper erleidet denselben an allen Punkten seiner Oberfläche und verliert dadurch von seinem Gewichte eben so viel als die Luft wiegt, die er verdrängt hat. Der Ausfluss der Luft durch enge Oeffnungen und unter gegebenem Drucke geschieht auf dieselbe Weise wie der des Wassers, und ist wie dieser von der Erscheinung begleitet, welche man bei tropfbaren Flüssigkeiten mit dem Namen: Zusammenziehung des Strahles, bezeichnet hat; d. h. die Ausflussmenge beträgt nur ungefähr $^2/_3$ von dem, was man nach Verhältniss der Oeffnungsweite zunächst erwarten möchte.

Hinsichtlich aller dieser Dinge bieten also die Gase nichts Charakteristisches; dadurch aber unterscheiden sie sich wesentlich von den tropfbar flüssigen Körpern, dass ihre Theile keine Spur einer wechselseitigen Anziehung äussern, vielmehr sich in einem dauernden Zustande der Abstossung befinden. Vermöge dieser Eigenschaft streben sie sich auszudehnen und füllen jeden Raum, den man ihnen überlässt, freiwillig und vollständig aus. Diese den Gaszustand bezeichnende Eigenschaft wird Ausdehnsamkeit (Expansivvermögen) genannt. Im Ruhezustande äussert sich dieselbe als ein dauernder Druck, dessen jedesmalige Grösse Spannkraft (Tension) heisst.

Luftpumpe. — Auf dem Vermögen der Luft, bei nachlassendem äusseren Drucke sich freiwillig auszudehnen, beruht einer der wichtigsten physikalischen Apparate, die Luftpumpe, welche zugleich das bequemste Hülfsmittel ist, jene Eigenschaft zu studiren. Die Fig. 211 (S. 150) zeigt eine Luftpumpe von mittlerer Grösse, die für die Bedürfnisse des Chemikers in den meisten Fällen vollkommen ausreichend ist, in $^1/_4$ ihrer natürlichen Grösse. In einem hohlen, inwendig sehr glatten Cylinder, dem Stiefel, lässt sich ein luftdicht (hermetisch) anschliessender Kolben mittelst eines Handgriffes leicht auf- und niederbewegen. Das obere Ende dieses Cylinders gestattet den Zutritt der äusseren Luft in das Innere und zu der oberen Fläche des Kolbens; am unteren Ende befindet sich eine enge Oeffnung, welche je nach der Stellung des Hahnes q luftdicht geschlossen werden kann oder auch erlaubt, eine Verbindung des unteren Raumes des Cylinders entweder mit dem engen Canale nrm oder auch mit Aussen herzustellen. Der Hahn besitzt zu diesem Zwecke eine doppelte Durchbohrung, von welchen die eine unmittelbar in der Figur zu sehen ist. Die Lage und Bedeutung der zweiten erkennt man aus der Zeichnung zur Seite des Stiefels. Der Canal nm ist durch zwei Hähne mit einfacher Durchbrechung p und H verschliessbar. Der Arm rn desselben dient, um nach Bedürfniss einen Behälter luftdicht anschrauben zu können. Der Arm rm öffnet sich in der Mitte einer vollkommen eben abgeschliffenen Platte, des Tellers, worauf Behälter mit abgeschliffenem und fettig gemachtem Rande, sogenannte Recipienten, z. B. Glasglocken, luftdicht aufgesetzt werden können. Die

'ellerplatte ist von Messing oder, zu chemischen Zwecken weit besser, on dickem Spiegelglas. Zu derselben Luftpumpe gehören gewöhnlich

Fig. 211.



wei und nach Bedürfniss auch mehrere Teller, jeder mit seinem eigenen ahnenverschluss. Sie können nach einander an der Luftpumpe ange- hraubt werden, woraus der Vortheil entspringt, dass man einen Reci- enten längere Zeit luftleer erhalten kann, ohne darum genöthigt zu sein, en Gebrauch der Pumpe zu anderen Zwecken eben so lange zu unterbrechen.

Angenommen, die Bodenöffnung des Stiefels sei geschlossen, der olben, der zuvor fest aufsass, werde gehoben, so entsteht unter demsel- en ein luftleerer Raum. Sich selbst überlassen, kehrt der Kolben mit eschleunigter Bewegung in die anfängliche Stellung zurück, beweisend n Uebergewicht des äusseren Druckes, welches sich stetig zur oberen ler Aussenfläche des Kolbens fortpflanzt.

Verhindert man letzteren zurückzuweichen, während der Hahn *q* eöffnet, d. h. in die Stellung *sv* gebracht wird, so strömt alsbald die ussere Luft in den inneren Cylinderraum und füllt denselben nach we- gen Secunden ganz aus. Der Kolben geht dann nicht mehr freiwillig urück. Wird er mit Gewalt eingetrieben, nachdem der Hahn *q* zuvor eschlossen worden, so bemerkt man einen zunehmenden Widerstand, je efer er einsinkt. Endlich abermals sich selbst überlassen, bewegt er ch jetzt aufwärts, gleich wie durch eine Feder getrieben. Die einge- hlossene Luft war durch den Niederdruck des Kolbens zusammenge- ückt oder verdichtet worden; dabei musste aber ihre Spannkraft zuge-

nommen haben, so dass sie das Uebergewicht über diejenige der äusseren Luft gewann.

Hebt man den Kolben, während der Hahn *q* die in der Fig. 211 angegebene Stellung hat, so dringt ein Theil der im Canale und in der Glocke enthaltenen Luft in den unteren Stiefelraum. Man erkennt dies sogleich aus dem mit dem Einströmen verbundenen Geräusche; aber noch sicherer daraus, weil nach dem Abschlusse des Hahnes der Kolben durch den äusseren Luftdruck zwar noch immer niedergedrückt, aber nicht mehr bis auf den Boden des Cylinders herabgetrieben werden kann. Der innere Raum enthält also Luft, deren Spannung jedoch, so lange der Kolben oben erhalten wird, geringer ist als der äussere Luftdruck. In der That tritt beim Oeffnen des Hahnes sogleich Luft von Aussen ein, bis das Gleichgewicht der Spannungen sich wieder hergestellt hat. Durch den Niedergang des Kolbens muss dieser ganze Luftinhalt in die Atmosphäre entweichen. Erhält jetzt der Hahn *q* wieder die in der Figur angegebene Stellung und hebt man den Kolben von Neuem, so tritt eine neue Portion Luft aus der Glocke in den inneren Raum. Sie kann dann wie vorher nach Aussen getrieben, und so durch Wiederholung dieses Spieles nach und nach der grösste Theil des Inhaltes der Glocke entfernt werden. — Man nennt diese Operation: Auspumpen, und man sieht nun deutlich, dass sie auf der Eigenschaft der Luft beruht, sich freiwillig auszudehnen oder den ihr dargebotenen Raum jedesmal vollständig auszufüllen.

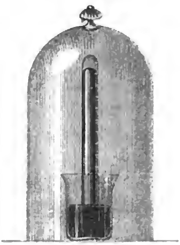
Es ist klar, dass bei fortgesetztem Auspumpen die Dichtigkeit der zurückgebliebenen Luft mehr und mehr abnimmt. Gleichwohl müssen die Lufttheile, auch im Zustande sehr grosser Verdünnung, fortfahren einander abzustossen, weil von dem Augenblicke an, wo dies nicht mehr der Fall wäre, die Luftpumpe ihre Wirksamkeit verlieren müsste. Einen sehr anschaulichen Beleg für das fortdauernde Expansivvermögen der verdünnten Luft gewährt der folgende Versuch. Eine dichte Schweinsblase, die höchstens $^1/_{20}$ oder noch weniger von der Luftmenge enthält, welche sie fassen könnte, werde fest zugebunden und unter die Glocke der Luftpumpe gebracht. Sie schwillt während des Auspumpens mehr und mehr an und erscheint endlich durch das Uebergewicht der Spannkraft ihres Luftinhaltes, der durch die Luftpumpe natürlich nicht entfernt werden kann, mit Gewalt aufgetrieben. Oeffnet man den Hahn *p*, so dass die äussere Luft zutreten kann, so fällt die Blase augenblicklich wieder zusammen.

Wenn man einen ähnlichen Versuch mittelst eines getheilten Glasrohres anstellt, in welchem eine geringe, aber abgemessene Lufmenge durch Wasser oder Quecksilber abgeschlossen ist (siehe Fig. 212, S. 152), so überzeugt man sich leicht, dass diese Luft, wie stark sie sich auch unter der Glocke der Luftpumpe ausgedehnt haben mag, ihren anfänglichen Umfang genau wieder erhält, sobald der äussere und innere Druck sich wieder ins Gleichgewicht gesetzt haben.

Wird dasselbe getheilte Rohr, mit Luft bis zu einem beliebigen Theil-

riche gefüllt, unter Wasser getaucht, so verdichtet sich sein Luftinhalt n so bedeutender, je tiefer seine Mündung unter den Spiegel der Flüssigkeit gelangt. Aber auch in diesem Falle stellt sich der frühere Rauminhalt wieder her, so wie das Niveau der Flüssigkeit im Inneren des Rohres wieder auf die Höhe des äusseren gerichtet worden ist. Dasselbe Verhalten hat man bei sehr viel stärkeren Verdichtungen der Luft, als auf die beschriebene Weise hervorgebracht werden können, beobachtet. Man erkennt daraus, dass die Luft die Eigenschaft der Compressionselasticität in sehr hohem Grade besitzt. Die Luft und andere Gase, werden aus diesem Grunde sehr häufig ela-isch-flüssige Körper genannt, zur Unterscheidung von den tropfren, welche bekanntlich nur eine sehr geringe Zusammendrückbarkeit sitzen. Auch gebraucht man den Ausdruck elastische Kraft der ıft ganz gleichbedeutend mit Spannkraft oder Tension.

Fig. 212.

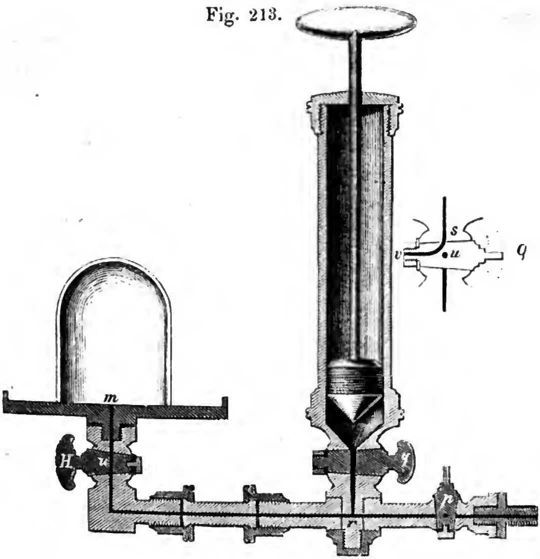


Der Druck, welchen die atmosphärische Luft in Folge ihrer elastihen Kraft ausübt, wird im freien Luftraume gewöhnlich nicht wahrgemmen, weil derselbe sehr gleichförmig von allen Seiten auf die Oberche der Körper einwirkt, und auch der innere Raum der letzteren mit ster oder flüssiger Materie angefüllt ist, die sich längst in der erforderlien Beschaffenheit befindet, um dem Drucke von Aussen das Gleichgecht halten zu können. Der Einfluss des Luftdruckes tritt aber alsbald m Vorschein, wenn man denselben einseitig entfernt. Wir haben dies ıon beim Spiele der Luftpumpe beobachtet. Einen anderen sehr anschauhen Beleg bieten die, zur Erinnerung an den Erfinder der Luftpumpe, genannten Magdeburger Halbkugeln. Zwei hohle Halbkugeln von etall sind an ihren Rädern so abgeschliffen, dass sie mittelst einer dünn Zwischenlage von Fett, vollkommen luftdicht aneinander gefügt wern können. Sie sind in diesem Zustande leicht zu trennen. Nachdem er die Luft aus dem inneren Raum entfernt worden, ist ein bedeutenr Kraftaufwand erforderlich, sie von einander zu reissen, um so bedeuıder, je grösser der Durchmesser der Höhlung. Eben so wird die ocke auf dem Teller der Luftpumpe, wenn auch nur theilweise entrt, durch eine sehr grosse Kraft festgehalten. Wenn man einen auf iden Seiten offenen Glascylinder mit Blase überbindet, dann mit dem teren abgeschliffenen Rande auf die Luftpumpe stellt und auspumpt, wird die Blase eingedrückt. Schliesst man die obere Oeffnung eines f dem Teller der Luftpumpe mit abgeschliffenem Rande stehenden Cyders mit der Fläche der Hand, so lässt sich letztere, nachdem die Luft runter verdünnt worden, nicht ohne grosse Anstrengung losreissen. ıs verwundeten Stellen der Haut, über welchen die Luft verdünnt wird, illt das Blut hervor. Die Oberflächen aller Körper sind mit einer nnen Schicht Luft bedeckt, die bei gewöhnlichem Luftdrucke an den-

selben festgehalten wird. Alle Zwischenräume der Körper sind mit Luft erfüllt, die oft sogar bis zu einem bedeutenden Grade darin verdichtet ist. Im verdünnten Raume lösen sich diese Lufttheilchen in Folge des Uebergewichtes ihrer elastischen Kraft nach und nach ab. So sieht man aus den Poren des trockenen Holzes, wenn es unter der Glocke der Luftpumpe unter Wasser gehalten wird, Ströme von Luftblasen austreten. In ähnlicher Weise reissen sich von dem Wänden der Gefässe, von eingetauchten Glasstäben u. s. w. eine Menge Luftbläschen los.

Wenn man den Hahn *H* (Fig. 213) schliesst, dagegen *p* öffnet und bei *n* ein Behälter mit hinlänglich festen Wänden anschraubt oder sonst

Fig. 213.

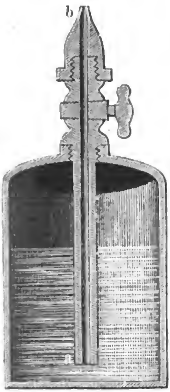


in passender Weise befestigt, so lässt sich darin Luft mittelst der Luftpumpe verdichten. Giebt man nämlich dem Hahn *q* die Stellung *sv* und hebt den Kolben, so muss sich der Cylinderraum mit Luft von Aussen füllen, die dann beim Niedergange des Kolbens, nachdem zuvor der Hahn wieder die in der Figur angegebene Stellung erhalten hat, in den bei *n* angebrachten Behälter getrieben werden kann. Wird diese dem Auspumpen gerade umgekehrte Operation mehrmals wiederholt, so gelangen eben so viele Anfüllungen des Stiefels in dem angeschlossenen Behälter und werden darin zusammengepresst (comprimirt). Mit der zunehmenden Dichtigkeit vermehrt sich aber auch die Spannkraft und folglich der Druck von Innen nach Aussen auf die Gefässwände. Besitzen diese nicht eine hinreichende Widerstandsfähigkeit, so werden sie nach

viederholten Kolbenstössen zersprengt. Dieser Versuch lässt sich gefahrlos mit einer Schweinsblase zeigen.

Ein Behälter, ungefähr wie Fig. 214 gestaltet, mit sehr festen Wänden, in welchen das luftdicht eingekittete Rohr *b a* fast bis auf den Boden hinabreicht, werde theilweise mit Wasser gefüllt, dann durch die Oeff- *b* des Rohres Luft eingepresst. Dieselbe sammelt und verdichtet sich im oberen Theile des Behälters, sie äussert einen verhältnissmässigen Druck nach allen Richtungen und folglich auch auf den Spiegel des Wassers. Da dieser Druck sich auf die Oeffnung *a* des Rohres fortpflanzt, so muss sich die Flüssigkeit in dem letzteren heben, so wie man den Hahn öffnet, und wird durch die etwas ausgezogene Oeffnung *b* mit Gewalt emporgetrieben. Man nennt diese Vorrichtung einen H e r o n s b a l l. Man kann damit einen Wasserstrahl zu sehr bedeutender Höhe erheben, sobald nur die Wände fest genug sind, um die erforderliche Luftmenge hineinbringen zu können.

Fig. 214.



Die Vorrichtung (Fig. 215) ist ein Heronsball, in welchem die Luft mit dem Munde eingetrieben wird. In der abgeänderten Form (Fig. 215, a), wobei das Glasrohr nicht über den Stöpsel hinaus in das Gefäss eindringt, gehört dieselbe zu den zum Auswaschen gebräuchlichen Geräthschaften des Chemikers und wird S p r i t z g l a s genannt.

Fig. 215.



Fig. 215 a.

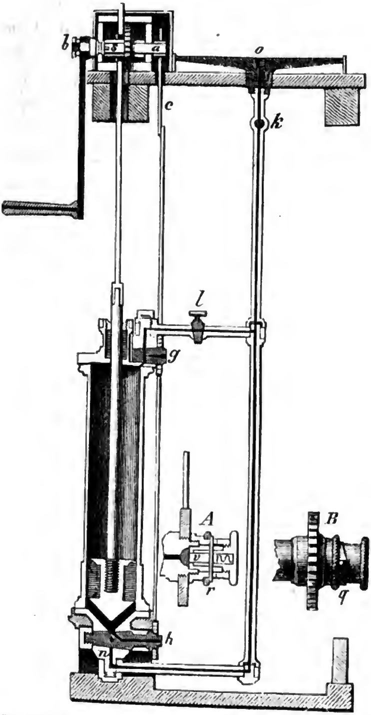


Luftpumpen, deren Stiefelweite mehr als 16 Pariser Linien beträgt, lassen sich durch eine blosse Handhabe nicht mehr mit Bequemlichkeit im Gange erhalten. Man pflegt lann die Kolbenstange durch eine Kurbel in Bewegung zu setzen, die ıöthigenfalls noch mit einem Triebwerke verbunden wird.

Solchen grösseren Luftpumpen giebt man häufig zwei nebeneinander stehende Stiefel, die abwechselnd in Wirksamkeit treten, indem ihre Kolbenstangen mit dem Triebwerke so verbunden sind, dass, wenn die eine ıiedergeht, die andere sich hebt. Man erhält dadurch den Vortheil, lass der Luftverdünnungs- oder Verdichtungsprocess fast unausgesetzt fortgeht. Daher der Name doppelt wirkende Luftpumpe. Luftpumpen mit doppelter Wirkung lassen sich aber auch mit einem einzigen Stiefel ausführen. In Fig. 216 ist ein vorzügliches Instrument der Art in $^1/_{10}$ der

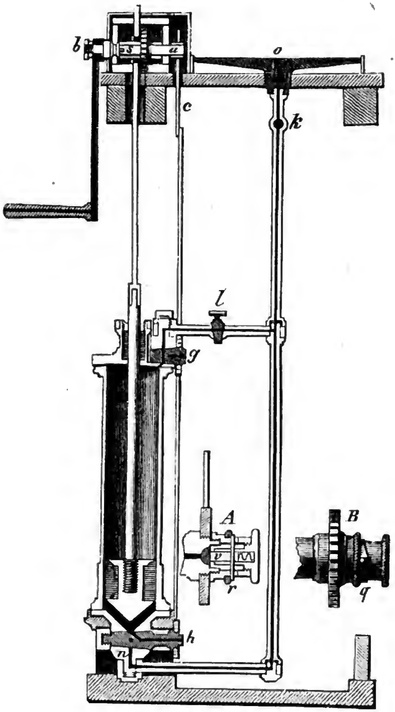
natürlichen Grösse dargestellt. Der Durchmesser des Stiefels beträgt 3 Pariser Zoll, die Höhe des wirksamen Stiefelraumes 12 Zoll. Der Verschluss geschieht mittelst zweier doppelt durchbohrter Hähne *g* und *h*, die so gegen einander gestellt sind, dass abwechselnd der Raum oberhalb und unterhalb des Kolbens mit dem Canale *no*, der zu dem Teller führt, oder mit der äusseren Luft in Verbindung gesetzt wird. An dem Kopfe jedes Hahnes sitzt ein Zahnrad, dessen Zähne in die entsprechenden Zähne einer Stange *ch* eingreifen, wodurch die gleichzeitige Steuerung beider Hähne möglich ist. Um aber beim Gebrauche der Aufmerksamkeit auf die Stellung der Hähne ganz überhoben zu sein, ist eine sehr sicher gehende Vorrichtung zur Selbststeuerung angebracht. An dem Ende *a* der Kurbelaxe *ab* sitzt nämlich eine messingene Scheibe, die sowohl auf der einen wie auf der anderen Seitenfläche einen federnden Zahn trägt. Diese nach einer Richtung festgehaltenen, nach der anderen leicht beweglichen, durch die Federn aber immer wieder in eine bestimmte Lage zurücktretenden Zähne sind so gestellt, dass bei der Drehung der Axe nach der einen Richtung der eine Zahn, bei der Drehung nach der anderen Richtung der andere Zahn einen entsprechenden Ansatz der Steuerungsstange ergreift und fortschiebt, wodurch die Stange je nach der Drehung der Kurbel gehoben oder niedergedrückt wird. Um während der Steuerung der Hähne den Kolben unbeweglich erhalten zu können, sitzt das Zahnrad, das den Gang der Kurbelstange leitet, auf einer hohlen Walze, welche die Kurbelaxe umschliesst, und von dem Ansatze *s* derselben erst dann ergriffen und in Bewegung gesetzt wird, wenn die Hähne gestellt sind und ihre Steuerungsstange ausser den Angriff der federnden Zähne getreten ist.

Fig. 216.



Die Ausmündungen *g* und *h* der Hähne sind, wenn die Pumpe zum Verdünnen der Luft gebraucht werden soll, gegen den Zutritt der äusseren Luft durch Kugelventile geschlossen, deren Einrichtung aus den Zeichnungen *A* und *B* (Fig. 217) zu ersehen ist. Sollen diese Ventile ausser Wirksamkeit gesetzt werden, so dreht man den Ring *q*, wodurch ein Stift *r*, der mit dem Ventil zusammenhängt, gehoben und so letzteres bleibend geöffnet wird.

Fig. 217.



Die Wirksamkeit der Luftpumpe ist nicht bloss von ihrer Grösse abhängig. Zunächst ist es einleuchtend, dass das Auspumpen wenig nützt, wenn die Luft am Rande der Glocke wieder eindringen kann. Dies wird durch Ueberkleidung der Randfläche mit reinem Schweinefett nur unvollkommen verhindert, wenn die Randfläche nicht einige Breite (wenigstens von 1 bis 2 Linien) hat und mit derselben Sorgfalt wie der Teller vollkommen eben geschliffen ist. Die verschiedenen Theile, aus welchen der Apparat zusammengesetzt ist, müssen ganz luftdicht aneinander schliessen. Zwischen den Schraubenstücken sollen sich deshalb überall mit Fett durchdrängte Lederscheiben befinden. Die Hähne sind mit Fett eingerieben und werden, soweit es ihrer Beweglichkeit nicht schadet, angezogen. Endlich muss sich die untere Kolbenfläche so genau wie möglich der Bodenfläche des Stiefels anfügen. Ist in dieser Beziehung bei der Ausführung gefehlt, oder wird darauf während des Auspumpens nicht genügend Rücksicht genommen, so bleibt zwischen beiden Flächen ein Raum (der sogenannte schädliche Raum) der sich beim Niedergange des Kolbens mit Luft von atmosphärischer Dichtigkeit anfüllt; der Effect des Auspumpens wird dadurch vermindert.

Ungleich einfacher als die **Hahnluftpumpe** ist die **Ventilluftpumpe**, bei welcher der doppelt durchbohrte Hahn durch zwei **Klappen (Ventile)** ersetzt wird, von denen die eine am Boden des Cylinders, die andere im Kolben angebracht ist. Beide öffnen sich in gleichem Sinne. Fig. 218 zeigt einen Kolben mit Ventil. Dieses sitzt auf dem in Fig. 219 besonders gezeichneten Schraubenstücke *a*, mitten im Kolben. Es besteht aus einem Streifen Wachstaffet *r*, welches auf der geebneten Querschnittsfläche des der Länge nach durchbohrten Schraubenstückes aufgebunden ist, so dass es die Oeffnung *o* bedeckt, dieselbe Einrichtung hat das im Boden des Stiefels sitzende Ventil. Hebt man den Kolben, so entsteht unter demselben ein leerer Raum; das Bodenventil wird durch die überwiegende Spannkraft der Luft in der Glocke aufgestossen, das Kolbenventil dagegen durch den Druck der äusseren Luft nur fester angedrückt. Beim Niedergange des Kolbens geschieht gerade das Umgekehrte.

Fig. 218.

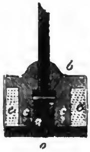


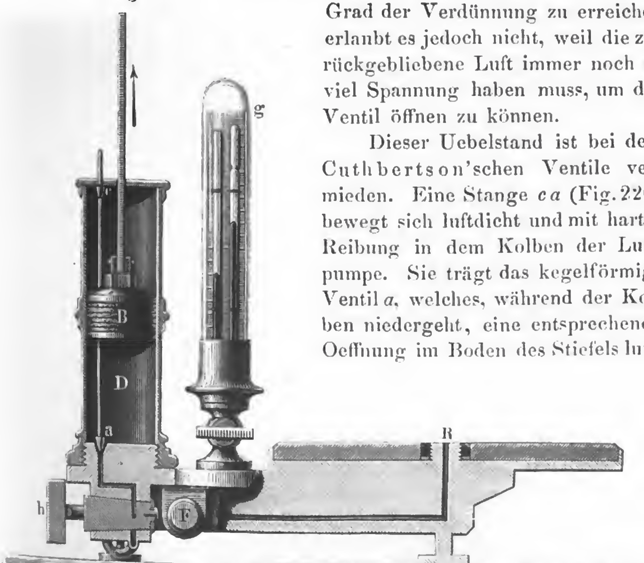
Fig. 219.



Das beschriebene Ventil (Blasenventil), empfiehlt sich durch seine Finfachheit und besitzt für die meisten Zwecke, zu welchen die Luftpumpe im chemischen Laboratorium gebraucht wird, eine genügende Wirksamkeit. Einen sehr hohen Grad der Verdünnung zu erreichen erlaubt es jedoch nicht, weil die zurückgebliebene Luft immer noch so viel Spannung haben muss, um das Ventil öffnen zu können.

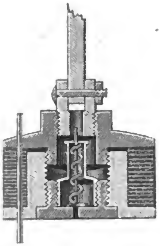
Dieser Uebelstand ist bei dem **Cuthbertson'schen** Ventile vermieden. Eine Stange *ca* (Fig. 220) bewegt sich luftdicht und mit harter Reibung in dem Kolben der Luftpumpe. Sie trägt das kegelförmige Ventil *a*, welches, während der Kolben niedergeht, eine entsprechende Oeffnung im Boden des Stiefels luft-

Fig. 220.



icht schliesst und so ausfüllt, dass die obere Fläche des Ventils mit der :bene der Bodenplatte zusammenfällt. Beim Aufzuge des Kolbens, von welchem Fig. 221 einen Durchschnitt zeigt, wird es eine kleine Strecke (bis die Wulst *c* an der oberen Deckplatte des Stiefels anstösst) mit demselben gehoben, und öffnet dadurch der Luft aus der Glocke den freien Zutritt in den unteren Stiefelraum.

Fig. 221.



Um die Ventilluftpumpe zum Verdichten der Luft benutzen zu können, müssen die Ventile so gestellt sein, dass die Luft beim Heben des Kolbens in den Stiefelraum eindringen, dagegen beim Niedergange durch die Oeffnung des Bodenventils ı den Verdichtungsbehälter gepresst werden kann. Eine Ventilluftpumpe isst sich daher nicht zugleich zum Verdünnen und zum Verdichten gerauchen.

Die Ventilluftpumpe, als Mittel die Luft zu comprimiren, findet in er Form als Blasebalg eine vielfache Anwendung im praktischen Leben.)er vollständige Blasebalg besteht aus zwei Abtheilungen die durch eine cheidewand getrennt sind. In dieser sowohl wie in der Bodenfläche er unteren Abtheilung befindet sich eine Klappe. Beide öffnen sich ach Innen. Die untere Abtheilung vertritt die Stelle des Stiefels, die bere ist das Sammelbehälter für die verdichtete Luft. Auch die Kastennd Cylindergebläse, welche man als Luftcompressions-Maschinen auf en Hüttenwerken anwendet, sind nichts anderes als Ventilluftpumpen.

Wenn nur ein mässiger Grad der Verdünnung oder Verdichtung erlangt wird, so lassen sich mit Vortheil Gummischläuche benutzen, die ıit der Hand zusammengepresst, sich durch ihre eigene elastische Kraft rieder ausdehnen. Damit sie als Luftpumpen wirken können, bedarf s nur, sie an jedem Ende mit einem Ventile zu versehen, beide nach leicher Richtung sich öffnend.

Der Vorgang des Athmens hat mit der Wirksamkeit eines solchen ummischlauches die grösste Aehnlichkeit. Der menschliche Körper ist ıit Muskeln versehen, die es ihm erlauben, die Lungenhöhle um mehr ls das Doppelte ihres mittleren Rauminhaltes zu erweitern. So wie iese Erweiterung beginnt, verdünnt sich die innere Luft; die äussere uft, vermöge ihrer stärkeren Spannung, muss daher durch die Luftöhre eindringen, bis das Gleichgewicht sich wieder hergestellt hat. Die rwähnte Muskelthätigkeit ist jedoch unfähig einem sehr starken Drucke on Aussen Widerstand zu leisten; schliesst man daher die Luftröhre vor em Einathmen, so fehlt die Kraft, um den Raum der Lungenhöhle zu ergrössern. Die eingeathmete Luft wird durch das Zusammenfallen der lastisch ausgedehnten Wände der Lungenhöhle wieder ausgepresst.)iese Wände vermögen aber auch eine selbständige comprimirende Kraft auszuüben und dadurch mehr Luft auszutreiben, als unter gewöhn-

lichen Verhältnissen vorher eingedrungen war, ja sogar diese Luft in einem äusseren Behälter, z. B. in der Mundhöhle, beträchtlich zu verdichten. Das Blaserohr, das Löthrohr, während ihres Gebrauches, bilden nur die Ausmündungen des Verdichtungsbehälters dieser Art Luftpumpe, welche Lungenhöhle und Mundhöhle durch eine verschliessbare Oeffnung verbunden darzustellen vermögen.

Die Mundhöhle lässt sich durch ein Zurückziehen des Gaumens erweitern und dadurch eine ziemlich starke Luftverdünnung hervorbringen. Es ist einleuchtend, dass dadurch ein Uebergewicht der äusseren Luftspannung herbeigeführt, und einem mit dem Munde in Verbindung gesetzten Behälter ein Theil seines Luftinhaltes entzogen wird. Das Saugen mit dem Munde ist nichts anderes als dieser Vorgang.

Die Wasserpumpe ist ihrer wesentlichen Einrichtung nach eine Ventilluftpumpe, und in der That kann eine Wasserpumpe, deren Kolben und Ventile dicht genug schliessen, jeden Augenblick als Luftpumpe in Wirksamkeit gesetzt werden. Man denke sich das unter dem Bodenventil (Saugventil) der Luftpumpe befindliche Verbindungsrohr (Saugrohr) mit dem äusseren Ende in ein Wasserbehälter mündend. Durch den Aufzug des Kolbens hebt sich das Saugventil und die im Saugrohre befindliche Luft wird verdünnt. Ihre Spannung wird geringer als die der äusseren Luft, und in Folge dieses Uebergewichtes des äusseren Luftdruckes, welches sich durch das Wasser fortpflanzt, wird letzteres im Saugrohre emporgetrieben und kann so bis in den Stiefelraum gelangen, beim Niedergange des Kolbens aber, weil sich das Bodenventil sogleich schliesst, nicht wieder zurückfliessen. So viel Wasser als durch einen Kolbenhub in den Stiefel gesogen werden konnte, muss daher während des Niederganges des Kolbens durch das geöffnete Kolbenventil über denselben treten, und kann dann, auf der Oberfläche desselben lastend, noch weiter gehoben werden. Das zweite Ventil, durch dessen Vermittelung das in den Stiefel gesogene Wasser wieder daraus entfernt wird, lässt sich, anstatt im Kolben, auch an einer Seitenöffnung des Stiefels anbringen. Die Richtung, nach der es sich öffnet, bleibt ungeändert. Das Wasser kann dadurch (wie bei den Feuerspritzen) unmittelbar in ein anderes Behälter gepresst, oder auch zu einem Steigrohre geleitet und in diesem durch wiederholtes Nachdringen neuer Wassermengen allmälig weiter gehoben werden. Die Pumpe mit Kolbenventil pflegt man vorzugsweise Saugpumpe, diejenige mit Seitenventil, Druckpumpe zu nennen.

Alles Wasser, das durch das Saugventil in den Stiefelraum einer Pumpe eingedrungen ist, kann von hier aus, wie leicht zu sehen, zu jeder beliebigen grösseren Höhe gefördert werden. Der senkrechte Abstand des Ventils von dem Wasserspiegel ist durch den Luftdruck begrenzt, und muss erfahrungsmässig weniger, ja in den meisten Fällen sogar bedeutend weniger als 32 Pariser Fuss betragen.

Die Luftspannung, so wie jeder andere Druck, den man gegen die Oberfläche einer Flüssigkeit in Wirksamkeit setzt, pflanzt sich durch die Masse derselben nach allen Richtungen fort und lässt sich dem Gewichte einer flüssigen Säule von bestimmter Höhe vergleichen. Man findet nun, dass eine Wassersäule von ungefähr 32 Fuss Höhe auf ihre Unterlage eben so stark drückt wie die Luft. Höher könnte folglich das Wasser in einem Rohre, aus dem man alle Luft selbst bis auf die letzte Spur entfernt hätte, unter dem Einflusse des atmosphärischen Druckes nicht aufsteigen. Andere Flüssigkeiten von geringerer Dichtigkeit würden eine grössere Höhe, von grösserer Dichtigkeit eine geringere Höhe einnehmen müssen.

Im Allgemeinen werden die senkrechten Erhebungen verschiedener flüssiger Säulen, welche mit dem elastischen Drucke der Atmosphäre im Gleichgewichte stehen, sich verhalten umgekehrt wie die Dichtigkeiten der betreffenden Flüssigkeiten. Das Quecksilber z. B., dessen Dichtigkeit die des Wassers um das 13,6fache übertrifft, steigt in einem luftleeren Rohre gewöhnlich nicht über 28 Zoll. Wenn man ein offenes 35 bis 40 Zoll langes Glasrohr am oberen Ende rechtwinkelig biegt, dann dieses umgebogene Ende bei *n* an der Luftpumpe (Fig. 211) luftdicht befestigt, das untere Ende in ein mit Quecksilber gefülltes Glas eintaucht, den Hahn *p* öffnet und auspumpt, so wird das Quecksilber sogleich aufsteigen und nach wiederholten Kolbenspielen sich mehr und mehr erheben, niemals aber die ganze dem Luftdrucke entsprechende senkrechte Höhe von durchschnittlich 28 Zoll erreichen, weil es unmöglich ist, mit der Luftpumpe alle Luft aus einem Raume zu entfernen.

Gewicht der Luft; Barometer. — Die freie Luft würde sich vermöge der abstossenden Kraft ihrer Theile, welche selbst bei den stärksten Graden der Verdünnung, die sich hervorbringen lassen, noch immer wahrnehmbar bleibt, im Weltraume zerstreuen müssen, wenn sie nicht zugleich von einer anderen Kraft beherrscht würde, durch die den Wirkungen der Spannkraft eine Grenze gesetzt ist. Diese andere Kraft ist ihr Gewicht.

Dass die Luft Gewicht besitzt, lässt sich mit Hülfe der Luftpumpe leicht direct beweisen. Eine geräumige, durch einen Hahn verschliessbare Glaskugel werde ausgepumpt, dann an eine Wage gehängt und gewogen. Nachdem sich das Gleichgewicht hergestellt hat, öffne man den Hahn. Es wird Luft in die Kugel einströmen und zugleich ihr Gewicht sehr merklich zunehmen. — Eben so überzeugend ist der folgende Versuch. An dem einen Arme einer kleinen Wage, die sich bequem unter die Glocke der Luftpumpe bringen lässt, werde eine zugeschmolzene Glasblase (von etwa 6 Decimeter Durchmesser) angehängt. Auf die andere Seite bringe man zur Ausgleichung Bleigewichte, stelle das Ganze unter die Glocke und pumpe aus. Die Seite der Wage, an welcher die Blase hängt wird sinken, anzeigend, dass das Gwicht der Blase zuge-

nommen hat. Diese Zunahme entspricht dem Gewichte der Luft, welches die Blase verdrängt hatte und im luftverdünnten Raume nicht mehr verdrängt. In verhältnissmässiger Weise erscheint jeder in die Luft getauchte Körper etwas leichter als er wirklich ist. Aus diesem Grunde vermindert sich die Fallbeschleunigung der Körper in der Luft, und überhaupt können nur solche Körper fallen, deren Dichtigkeit diejenige der Luft übersteigt. Körper, welche weniger wiegen als die Luftmasse, die sie verdrängen, werden aufwärts getrieben.

Vermöge ihres Gewichtes drückt die Luft auf ihre Unterlagen, und das Gewicht aller höheren Schichten muss von den tiefer liegenden getragen werden, ganz so wie dies auch bei dem Wasser der Fall ist. Die Dichtigkeit der Luft nimmt daher von den höheren zu den tieferen Schichten zu und in der ruhenden Atmosphäre muss an jeder Stelle das Gewicht der darauf lastenden Luftsäule mit der Spannkraft an derselben Stelle sich im Gleichgewichte befinden.

Das gewöhnliche Mittel, den Luftdruck zu messen, ist das Quecksilber-Barometer. Es besteht in einem Glasrohre von etwa 30 Zoll Länge, welches oben geschlossen, unten offen ist, und ganz luftfreies Quecksilber enthält. Eine Quecksilbersäule wird darin durch den von unten einwirkenden Luftdruck schwebend erhalten. Ein senkrechter Maassstab dient die Höhe der Quecksilbersäule zu messen. Um das Barometer luftfrei zu erhalten, pflegt man das mit reinem, trockenem Quecksilber angefüllte Rohr der Länge nach auszukochen, um dadurch alle noch anhängende Luft bis auf den letzten Rest zu entfernen. Dann erst wird es in die für den Gebrauch erforderliche Stellung gebracht. Fig. 222, 223 und 224 (S. 162) zeigen die drei Formen, unter welchen das Barometer gebraucht wird; das Gefässbarometer, das Kugelbarometer und Heberbarometer. Der lothrechte Abstand des oberen von dem unteren Quecksilberspiegel gilt bei allen dreien in gleicher Weise als Maass des Luftdruckes. Soll die Messung dieser Höhe mit einem Cathetometer ausgeführt werden, so ist es vollkommen genügend, wenn man das Rohr zuvor nach dem Augenmaasse senkreckt gerichtet hat. Gewöhnlich ist aber das Barometer mit seinem eigenen Maassstabe versehen, der neben dem Rohre herläuft oder dasselbe umgiebt. Alsdann muss auf die senkrechte Aufstellung die grösste Aufmerksamkeit verwendet werden. Bei allen besseren Instrumenten ist im Voraus eine solche Anordnung getroffen, dass sie, frei aufgehängt, dem Maassstabe eine lothrechte Stellung gewähren. Bei den Gefässbarometern wird der Stand des unteren Quecksilberspiegels zuweilen als unveränderlich vorausgesetzt, so dass man nur den des oberen Spiegels abzulesen hat, um die Höhe der Quecksilbersäule in Erfahrung zu bringen. Die so bestimmte Länge ist aber nur als eine Annäherung zu betrachten, und für die Bedingung genauer Messungen muss bei Barometern aller Art der Maassstab sowohl auf das untere wie auf das obere Niveau eingestellt werden. Die vorzüglichsten Gefässbarometer erhalten zu diesem Zwecke

einen verschiebbaren Behälterboden, so dass das untere Quecksilber-Niveau immer genau auf den Nullpunkt des Maassstabes gerichtet wer-

Fig. 222.

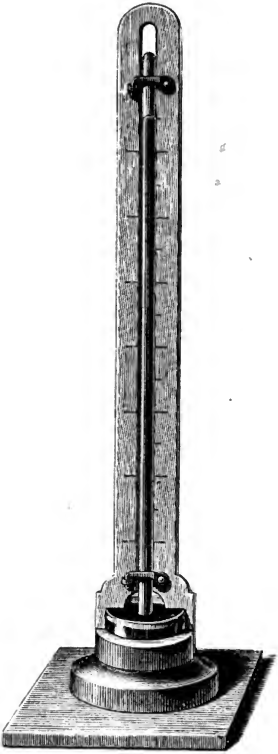
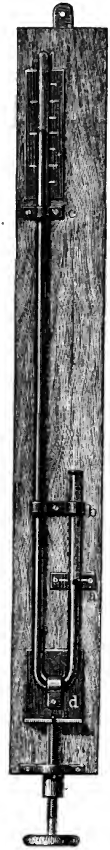


Fig. 223.



Fig. 224.



den kann. Aus demselben Grunde erhalten die Heberbarometer häufig eine verschiebbare Scala. Liegt die Scala des Heberbarometers fest, was im Ganzen genommen die empfehlenswerthere Anordnung ist, so muss ein Nullpunkt willkürlich angenommen werden. Derselbe kann entweder einige Zoll tiefer als der untere Spiegel oder auch zwischen beiden Spiegeln liegen. Die Höhe der Barometersäule ist im ersten Falle die Differenz, im zweiten die Summe beider Abstände von dem Nullpunkte. Die richtige Stellung des Auges beim Ablesen des Maasses

erfordert eine grosse Uebung. Dieselbe kann durch Anbringung einer geeigneten Visirvorrichtung fast ganz ersetzt werden (vergl. das Capitel Messen). Sollen auch noch Bruchtheile der kleinsten Unterabtheilung scharf bestimmt werden, z. B. Zehntel der Linie oder selbst des Millimeters, so ist es rathsam, den Maassstab mit einem Nonius zu versehen, der dann mit der Visirvorrichtung verbunden und mit ihr verschiebbar ist.

Die Weite der Quecksilbersäule ist nicht ohne Einfluss auf die Genauigkeit der Messungen. In sehr engen Röhren verliert das Quecksilber einen Theil seiner Beweglichkeit und folgt deshalb weniger bereitwillig den Schwankungen des Luftdruckes. Barometersäulen unter 2 Linien Durchmesser sollten deshalb als Messapparate eigentlich niemals benutzt werden. So lange der Durchmesser des Rohres weniger als 6 Linien beträgt, äussert die Capillarität einen Einfluss auf die Höhe der Quecksilbersäule, der bei feineren Messungen nicht unbeachtet bleiben darf. Gefässbarometer geben dann immer einen zu niedrigen, Heberbarometer leicht einen zu hohen Stand. Die Versuche, die man bisher gemacht hat, die Grösse dieses Fehlers aus der Röhrenweite im Voraus abzuleiten, haben zu keinen sicheren Resultaten geführt. Das beste Auskunftsmittel bleibt daher noch immer die Vergleichung mit einem anderen Barometer, bei welchem der Einfluss der Capillarität durch die Weite des Rohres vollständig ausgeschlossen ist.

Zwei andere Correctionen, wegen der Aenderungen, welche die Länge des Maassstabes sowie die Dichtigkeit des Quecksilbers durch den Wechsel der Temperatur erfahren, lassen sich mit ungleich grösserer Sicherheit durch die Rechnung ausführen. Man vergleiche hierüber das Capitel der Ausdehnung der Körper durch die Wärme.

Der Barometerstand, obschon abhängig vom Gewichte der über der Quecksilberfläche sich erhebenden Luftsäule, bezeichnet unmittelbar doch nur die Grösse der Luftspannung. Wird sein offenes Ende unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht, und schliesst man dann plötzlich den Hahn, der den Zutritt der äusseren Luft vermittelt, so bleibt die Höhe der Quecksilbersäule ganz unverändert, obschon der Einfluss des Gewichtes der Atmosphäre jetzt ausgeschlossen ist. Entfernt man aber einen Theil der inneren Luft und vermindert man dadurch ihre Spannkraft, so wird dies sogleich aus dem Sinken der Barometersäule erkannt. Umgekehrt muss die letztere steigen, sobald man die innere Luft verdichtet. Das Barometer bildet auf diese Weise ein einfaches Mittel, die Spannkraft der mittelst der Luftpumpe verdünnten oder verdichteten Luft zu beurtheilen. Um den Grad der erreichten Verdünnung zu messen, begnügt man sich gewöhnlich mit einem abgekürzten Barometer, meistens in Heberform, das auf einer Seitenöffnung der Luftpumpe luftdicht aufgeschraubt wird (siehe Fig. 220). Sein Gebrauch kann natürlich erst dann beginnen, wenn die Spannung sich so weit vermindert hat, dass sie die Quecksilbersäule im geschlossenen Schenkel nicht mehr zu tragen

vermag. Es ist übrigens einleuchtend, dass die Anzeigen dieses Apparates, der den Namen Manometer (Verdünnungs-Manometer) führt, nur dann Vertrauen verdienen können, wenn das abgekürzte Rohr vollkommen luftfrei ist. Als Verdichtungs-Manometer kann ein offenes Heberrohr (Fig. 225) genügen. Wenn die innere und äussere Spannung gleich sind, so steht das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch. Es steigt im äusseren Rohre und sinkt im inneren, sowie die innere Luft verdichtet wird. Der Höhenunterschied giebt die Spannungszunahme.

Fig. 225.



Das Mariotte'sche Gesetz. — Die Spannkraft der Luft steht zu ihrem räumlichen Inhalte in einer höchst einfachen Beziehung, die sich in folgender Weise aussprechen lässt: Die Spannkraft der Luft bei gleichbleibender Temperatur verhält sich direct wie ihre Dichtigkeit, oder auch: der Rauminhalt einer gegebenen Luftmenge steht im verkehrten Verhältnisse ihrer Spannkraft. Dieses Erfahrungsgesetz, das Mariotte'sche genannt, gilt für jede Temperatur der Luft, insofern der Grad derselben nach der Dichtigkeitsveränderung demjenigen vorher gleich geblieben ist.

Bezogen auf verdichtete Luft ist dasselbe bis zum 27fachen Atmosphärendruck, wenigstens als annähernd richtig befunden worden, bei verdünnter Luft scheint es sich für jeden Grad der Verdünnung zu bewähren. Kennt man hiernach die Dichtigkeit und das Volumen der Luft auch nur für eine einzige Spannkraft, so lassen sich dieselben für jeden anderen Druck durch Rechnung bestimmen. Es sei V das Volumen, D die Dichtigkeit einer gegebenen Luftmenge bei der Spannkraft B, ferner v und d die entsprechenden Werthe für eine andere Spannkraft b, so ist:

$$V : v = b : B,$$

oder auch:

$$D : B = d : b;$$

daher:

$$v = \frac{V \,.\, B}{b}$$

und

$$d = \frac{D \,.\, b}{B}.$$

Ist z. B. das Manometer auf der Luftpumpe nach wiederholten Kolbenspielen bis zu 4 Linien heruntergegangen und betrug der anfängliche Barometerstand 336 Linien, so ergiebt sich, dass die zurückgebliebene Luft ihre Dichtigkeit bis zu $^4/_{336}$ oder $^1/_{84}$ des anfänglichen Werthes

vermindert, oder auch, dass sie sich um das 84fache des früheren Volumens ausgedehnt hat. Der Stand des Manometers zeigt also nicht nur die Spannkraft des Gases unter der Luftpumpe, sondern wir erfahren auch dadurch, wie viel von der anfänglichen Luftmenge zurückgeblieben ist.

Mit guten Luftpumpen lässt sich die Verdünnung viel weiter treiben, als in diesem Beispiele angenommen worden. Nächst der richtigen Ausführung und Behandlung der Luftpumpe trägt wesentlich dazu bei, dass der innere Raum möglichst ausgetrocknet sei; eine Bedingung, welche leicht dadurch erreicht werden kann, dass man ein concentrirte Schwefelsäure enthaltendes offenes Gefäss unter die Glocke stellt. In allen Fällen setzt der schädliche Raum, nämlich die zwischen Kolben und Bodenfläche des Stiefels zurückbleibende Luftmenge, der vollständigen Entleerung eine Grenze. Der schädliche Raum ist beim Beginn eines jeden Kolbenzuges mit Luft von atmosphärischer Dichtigkeit gefüllt. Sein Inhalt sei z. B. $\frac{1}{n}$ von dem des Stiefels, so muss die von ihm abhängige Spannung, nachdem sich diese Luft im ganzen Stiefelraume ausgebreitet hat, $\frac{1}{n}$ des äusseren Luftdruckes betragen. Dies ist die Grenze der erreichbaren Verdünnung. So lange sie nicht erreicht ist, wird die Luft des schädlichen Raumes bei jedem folgenden Kolbenhube einen immer grösser werdenden Theil des Stiefelraumes ausfüllen und dadurch die Wirksamkeit des Auspumpens mehr und mehr beeinträchtigen müssen. Dieser letztere Nachtheil wird hauptsächlich dann sehr fühlbar, wenn ein grosser Recipient mit einer kleinen Luftpumpe entleert werden soll.

Das Mariotte'sche Gesetz gilt nicht nur für die Luft, sondern für alle Gase, für jedes innerhalb gewisser Grenzen, die nur durch die Erfahrung bestimmt werden können. Es folgt hieraus, dass das Dichtigkeitsverhältniss gasförmiger Körper, alle unter gleicher Spannkraft genommen, von der Grösse dieser Spannkraft unabhängig ist.

Die Reduction eines gemessenen Gasvolumens auf einen anderen Druck ist eine dem Chemiker sehr häufig vorkommende, nach den oben angeführten Regeln leicht auszuführende Rechnung. Man habe z. B. bei einem Barometerstande von 331 Linien 151 CC. Wasserstoffgas in einer graduirten Glasglocke über Quecksilber aufgefangen, und während der Ablesung dieser Gasmenge habe der Höhenunterschied des inneren und äusseren Quecksilberspiegels 25 Linien betragen. Man will wissen, welchen Raum dieses Gas bei 336,9 Linien einnimmt. — Da nach Annahme der Quecksilberspiegel im Inneren der Glocke 25 Linien höher steht als der äussere, so leuchtet ein, dass die 151 CC. Wasserstoffgas in der That nur einem Drucke von 331 — 25 Linien ausgesetzt sind. Das gesuchte Volumen ist daher:

$$v = \frac{151\ (331 - 25)}{336{,}9} = 137{,}15 \text{ CC.}$$

Der Barometerstand von 336,9 Pariser Linien oder von 0,760 Meter entspricht beiläufig dem mittleren Luftdrucke am Meere. Man pflegt denselben vorzugsweise als mittleren Barometerstand zu bezeichnen. Das Gewicht einer Quecksilbersäule von dieser Höhe, welche die Flächeneinheit zur Basis hat, nennt man vorzugsweise einen Atmosphärendruck. Dieses Gewicht ändert sich natürlich nach der Wahl der Flächeneinheit. Die folgende Tabelle giebt hierüber Auskunft.

Eine Quecksilbersäule von 0,76 Meter Höhe

auf 1 Quadrat-Centimeter Grundfläche	wiegt:	1,0337	Kilogramm
„ 1 „ Decimeter „	„	103,3700	„
„ 1 Pariser Quadrat-Linie „	„	0,0527	„
„ 1 „ „ Zoll „	„	7,5885	„
„ 1 „ „ Fuss „	„	1092,7000	„

Die Spannkraft elastischer Flüssigkeiten sowohl im verdichteten wie im verdünnten Zustande wird sehr häufig in Atmosphären oder Bruchtheilen derselben ausgedrückt. Hört man z. B., das mittelst eines Compressionsapparates ein gasförmiger Körper bis zu 1, 2 oder allgemein bis zu n Atmosphärendruck verdichtet worden sei, so wird dadurch bezeichnet, dass jeder Quadratcentimeter der Wandfläche von Innen nach Aussen einen Druck von etwas mehr als 1 oder 2 oder n Kilogrammen auszuhalten hatte.

Das Messen eines Druckes von mehreren Atmosphären durch den Gegendruck einer Quecksilbersäule wird durch die zunehmende Höhe dieser Säule bald sehr unbequem. Da die Luft wenigstens bis zu 27 Atmosphärendruck dem Mariotte'schen Gesetze ziemlich genau gehorcht, so bildet ihre Volumenverminderung unter dem Einflusse eines starken Druckes ein ungleich gebräuchlicheres Hülfsmittel, die Grösse dieses Druckes zu erfahren. Ein genau getheiltes Glasrohr von geringer Weite, das an einem Ende zugeschmolzen ist, wird, mit dem offenen Ende über Quecksilber abgeschlossen, in den Verdichtungsapparat gebracht. Während des Vorganges der Verdichtung steigt das Quecksilber in dem getheilten Rohre, das Volumen der eingeschlossenen Luft vermindert sich. Gesetzt, 100 Volumen Luft, die sich unter 330 Linien Druck anfangs in dem Rohre befanden, seien bis zu 9 Volumen verdichtet worden, wobei sich das Quecksilber im Rohre um 91 Linien über das äussere Niveau erhoben habe; so ist die Spannkraft der comprimirten Luft:

$$x = \frac{100 \,.\, 330}{9} = 3666{,}7 \text{ Linien.}$$

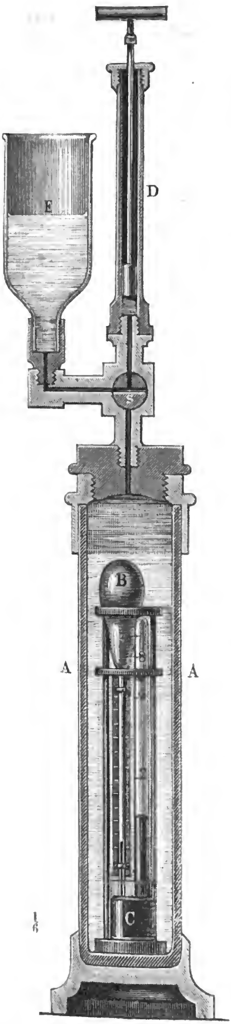
Hierzu noch 91 Linien hinzugefügt, findet man, als Quecksilbersäule den auf dem unteren Quecksilberspiegel lastenden Druck. Dies entspricht:

$$\frac{3666{,}7 + 91}{336{,}9} = 11{,}15 \text{ Atmosphären.}$$

Zusammendrückbarkeit der Gase. — Mit Hülfe eines solchen Verdichtungsmessers des Luftmanometers hat man die Stärke der Zu-

sammendrückbarkeit tropfbar flüssiger Körper, wovon schon weiter oben (S. 123 und 127) die Rede gewesen ist, gemessen. Der Verdichtungsapparat (Fig. 226), der zu jenen Versuchen benutzt wurde, lässt sich mit gleicher Bequemlichkeit anwenden, um die Compressibilität verschiedener Gase zu vergleichen. Dieser Apparat ist in Fig. 226 abgebildet. Ein Glascylinder von 14 Zoll bis 2 Fuss Höhe und 25 Linien innerer Weite bei wenigstens 2 Linien dicken Glaswänden ist unten geschlossen, oben offen und mit einer Messingsfassung versehen, in welche eine in der Mitte durchbohrte Schraube vollkommen luftdicht eingedreht werden kann. Der Schraubenkopf trägt eine Druckpumpe mit Wasserbehälter, deren Verbindung unter einander und mit dem Inneren des Cylinders durch einen Hahn *s* mit doppelter Durchbohrung regulirt wird. Ein eiserner Stab, fast von der Höhe des Cylinders, trägt an seinem unteren Ende ein Quecksilberbehälter von Eisen, von einem solchen Durchmesser, um bequem in den Cylinder geschoben werden zu können, und doch weit genug zur Aufnahme des Piezometers und Luftmanometers (siehe die Figur) oder auch mehrerer getheilter Glasröhren, die mit verschiedenen Gasen gefüllt und um den Stab herum befestigt sind. Nachdem man diesen Quecksilberbehälter mit den Gasröhren eingesetzt hat, wird der Cylinder mit destillirtem Wasser ganz angefüllt, die Druckpumpe aufgeschraubt und in Gang gesetzt. In dem Maasse, als Wasser in den Cylinder eindringt, sieht man das Quecksilber in den getheilten Röhren steigen. Anfangs in allen ganz gleichmässig. Hat sich z. B. die Luft bis zur Hälfte ihres anfänglichen Volumens verdichtet, so wird man dasselbe auch bei den anderen Gasen wahrnehmen. Bei fortgesetzter Compression zeigen sich aber, bei dem einen Gase früher, bei dem anderen später, mehr und mehr auffallende Abweichungen von dem Mariotte'schen Gesetze, d. h. von dem

Fig. 226.



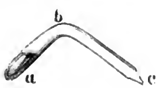
Verdichtungsverhältnisse, welches gleichzeitig der Inhalt des Luftrohres darbietet. Angenommen, man vergleiche Luft mit schwefligsaurem Gase, so wird man schon zwischen 2 bis 3 Atmosphären eine etwas raschere Verdichtung des letzteren entdecken können. Unter Voraussetzung der gewöhnlichen Zimmertemperatur setzen sich bei 3 Atmosphärendruck, oder doch wenig darüber, Tropfen von flüssiger schwefliger Säure an der Glaswand ab, und von diesem Augenblicke an, ohne dass eine weitere Zunahme des Druckes stattzufinden braucht, erhebt sich das Quecksilber rasch in dem Rohre mit schwefliger Säure, bis die ganze Menge derselben tropfbar flüssig geworden ist. Die Stärke des Druckes, wobei diese Erscheinung eintritt, vermindert sich in sehr auffallender Weise bei abnehmender Temperatur, so dass bei — 10° C. das schwefligsaure Gas schon unter dem einfachen Atmosphärendrucke flüssig wird.

Andere Gase lassen sich nicht mit gleicher Leichtigkeit in den tropfbar flüssigen Zustand überführen; aber nur wenige, wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und einige zusammengesetzte gasförmige Körper, haben bis jetzt der vereinten Einwirkung eines sehr starken Druckes und einer sehr niedrigen Temperatur zu widerstehen vermocht.

Das Herannahen der Grenze des elastisch flüssigen Zustandes erkennt man, gleich wie bei dem schwefligsauren Gase, so auch bei anderen Gasen durch eine verhältnissmässig viel raschere Zunahme der Volumenverminderung. Geringere Abweichungen von dem Mariotte'schen Gesetze zeigen sich indessen bei allen lange vor dem Eintritte der Verflüssigung, so bei der Kohlensäure schon bei weniger als 1 Atmosphärendruck, ungeachtet 36 Atmosphären erforderlich sind, um dieselbe bei 0° flüssig zu machen. Selbst bei den Gasen, die man noch nicht verflüssigen konnte, hat sich die früher allgemein vorausgesetzte Proportionalität zwischen Druck und Dichtigkeit, nach neueren Untersuchungen, wie schon oben angedeutet wurde, nicht ganz bewährt. Eine merkwürdige Ausnahme von allen anderen Gasen bildet der Wasserstoff, wenn sich die Wahrnehmung bestätigen sollte, dass sein Volumen in etwas geringerem Verhältnisse abnimmt, als der Druck sich vermehrt.

Solche Gase, die keinen sehr starken Druck aushalten können, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Chlor, Cyan u. a. m., lassen sich auf eine sehr einfache Weise in gekrümmten, sehr starken Glasröhren (Fig. 227) durch ihren eigenen Druck verdichten. Um z. B. Ammoniak in flüssiger Gestalt zu erhalten, bringt man Silberchlorid-Ammoniak in den einen Schenkel eines solchen Rohres und verschliesst das offene Ende *c* mit dem Löthrohre. Wird hierauf der Schenkel, welcher das Chlorid enthält, in einem Wasserbade erwärmt, der andere mit Eis oder einer Kältemischung kühl erhalten, so sammelt sich das bei 38° vom Chlorid abdestillirende Ammoniakgas bei *c* in tropfbar flüssiger Gestalt. Wenn das Silberchlorid erkaltet, saugt es

Fig. 227.



das Ammoniak nach und nach wieder vollständig auf, so dass derselbe Apparat zur Anstellung dieses Versuches mehrmals dienen kann.

Viele von den schwerer condensirbaren Gasen gelang es in Röhren von grünem Bouteillenglase, von ungefähr 10 Zoll Länge, $^1/_5$ Zoll äusseren Durchmesser und 0,4 Linien Glasdicke, zu verflüssigen. Sie hatten, wie Fig. 228 zeigt, bei horizontaler Lage gegen das eine Ende

Fig. 228.



hin eine Biegung nach unten, um in ein kaltes Bad getaucht zu werden. Der gerade Theil diente, um einen Druckanzeiger, nämlich ein feines Luftmanometer, einzuschieben. An beiden rauh gefeilten Enden der Röhren waren Messingfassungen angekittet (Kitt, aus fünf Theilen Harz, einem Theile gelbem Wachs, mit einem Theile rothem Ocker zusammengeschmolzen), um die Ausgänge schliessen oder auch mit einer kleinen, sehr dicht haltenden Gascompressionspumpe verknüpfen zu können. Durch diese Pumpe wurden die Gase, welche verdichtet werden sollten, eingeführt, während der gebogene Theil des Rohres mit einem aus fester Kohlensäure und Aether gebildeten Kältegemisch umgeben war. Die Temperatur eines solchen Gemisches kann in der Luft bis zu — 76,6° C. und unter der Luftpumpe bei fortdauerndem Auspumpen bis zu — 110°C. herabsinken. Mehrere Gase erstarren unter der Einwirkung dieser niederen Temperaturen. Ausser der Kohlensäure, die einmal gefroren, bis zu — 57° fest bleibt, schweflige Säure fest bei — 76,6° und darunter, Schwefelwasserstoff bis zu — 85,5°, Stickstoffoxydul bis um — 100°; Ammoniak bis zu — 75°, Cyan bis zu — 34,4°, Jodwasserstoff bis zu — 51°, Bromwasserstoff bis zu — 86,7°, endlich die chlorige Säure bis zu — 60°.

Die folgende Tabelle zeigt beispielsweise an einigen Gasen die Abhängigkeit ihrer Verflüssigung vom Druck und von der Temperatur:

Namen des Gases.	Temperatur der Verflüssigung.	Druck in Atmosphären.
Schweflige Säure . . .	— 10°	1
	0°	1,5
	+ 20°	3,5
Cyan	0°	2,2
Ammoniak	— 33°	1
	0°	4,4
	+ 16,3	7
Chlor	0	6,5
Schwefelwasserstoff . .	— 74°	1
	— 50°	2
	— 1,1°	9,9
	+ 11,1°	14,6
Chlorwasserstoff . . .	0°	26,2
	+ 4,4	30,7
Kohlensäure	— 80°	1,1
	— 57°	5,3
	— 20°	21,4
	0	38,5
	+ 6,4	45,0
	10,6	60,0

Sauerstoff und Stickstoff bis zu — 110° abgekühlt, wurden unter 50 Atmosphärendruck nicht tropfbar.

Wenn ein Gas, z. B. Kohlensäure, in grösserer Menge condensirt werden soll, bietet sich die Condensationsmaschine von Natterer (Fig. 229) als ein vorzugsweise geeignetes und nun schon durch mehrjährigen Gebrauch als ganz gefahrlos bewährtes Hülfsmittel. Ein cylindrisches, schmiedeeisernes Rohr hat an der Seite etwas über dem unteren Ende eine Oeffnung, welche durch einen Schlauch von Kautschuk mit dem Gasreservoir verbunden ist. In diesem Rohre lässt sich ein dicht anschliessender Kolben mittelst Kurbel und Schwungrad auf- und niederbewegen. Die Oberfläche des Kolbens, bei der tiefsten Stellung des letzteren liegt unter der Seitenöffnung, so dass das Rohr bei jedem Niedergange des Kolbens eine Quantität Gas aus dem Reservoir schöpfen muss. Das aufgesaugte Gas wird durch den Aufgang des Kolbens sogleich von der Zuflussöffnung abgeschlossen, verdichtet und in eine Condensationsflasche von Schmiedeeisen gepresst, welche auf dem oberen offenen Ende des Verdichtungsrohres aufgeschraubt ist. Diese Flasche in Fig. 230 besonders abgebildet, ist mit einem nach Innen sich öffnenden Ventile versehen,

wodurch das eingepresste Gas, am Wiederaustritte gehindert, sich mehr und mehr verdichten und endlich durch seinen eigenen Druck verflüssigen

Fig. 229.

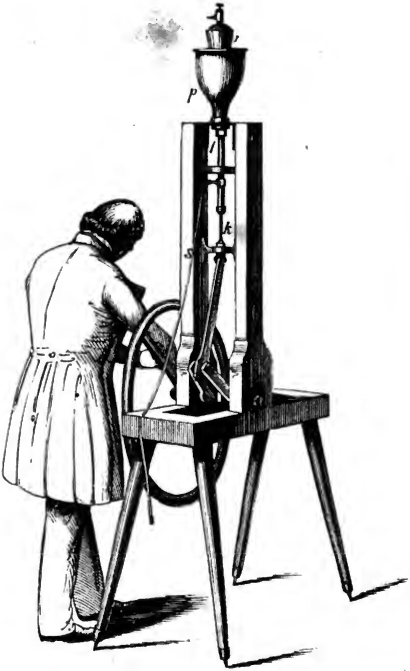
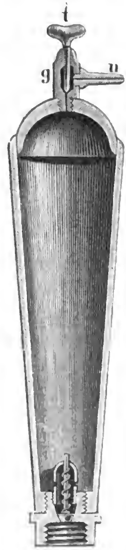


Fig. 230.



muss. Um diese Wirkung durch Abkühlung befördern zu können, umgiebt man die Flasche mit einem weiteren Behälter, in welchen Eis oder nach Befinden eine Kältemischung gebracht werden kann. Die Widerstandsfähigkeit der Flasche muss vor dem Gebrauche bis zu einem Drucke von 150 Atmosphären geprüft werden. Zu diesem Zwecke wird sie mit Wasser ganz angefüllt, dann am unteren Ende eine kleine Druckpumpe angeschraubt und von Neuem Wasser eingepresst, während man mittelst eines oben an die Stelle des Mundstückes *n* eingeschraubten sehr feinen Luftmanometers die Stärke des Druckes beobachtet.

Diese Condensationsflasche wird durch 1 Pfund flüssige Kohlensäure ungefähr bis zu $^2/_3$ ihres Rauminhaltes ausgefüllt. Wenn man sie von der Maschine abnimmt, herumdreht und das Schraubenventil *t* löst, so wird die gebildete Flüssigkeit durch den Druck des noch unverdichteten Gases aus der Oeffnung *n* hervorgetrieben.

Luftdruck in verschiedenen Höhen. — Wenn während eines mittleren Barometerstandes von 336,9 Linien und bei einer Lufttemperatur von 0^0 das Barometer in trockener Luft um 73 Pariser Fuss gehoben, etwa auf einen Thurm von entsprechender Höhe getragen wird, so fällt die Quecksilbersäule um 1 Linie. Das Gewicht von 1 Linie Quecksilber ist also unter den angenommenen Bedingungen demjenigen einer Luftsäule von 73 Fuss oder 10512 Linien Höhe gleich. Gleich dicke Luftschichten in höheren Regionen der Atmosphäre können nicht dasselbe Gewicht besitzen, weil sie einem geringeren Drucke unterworfen und folglich ausgedehnter sind. In der That findet man, dass die Gewichte gleich dicker Luftschichten, oder dass die Dichtigkeiten in geometrischem Verhältniss sich vermindern, wenn die Höhen in arithmetischem Verhältnisse zunehmen. Auf der Kenntniss dieses Satzes beruht die Möglichkeit, mit Hülfe des Barometers Höhen zu messen.

Auf den Druck, welchen die Luft gegen die Erdkörper ausübt, hat diese mit der zunehmenden Höhe sich vermindernde Dichtigkeit begreiflich keinen Einfluss. Dieser Druck würde genau derselbe bleiben, wenn die Luft gleich dem Wasser eine unausdehnsame Flüssigkeit wäre. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es daher gerechtfertigt, den Druck einer Quecksilbersäule von beliebiger Höhe mit dem einer Luftsäule von 10512 mal grösserer Höhe, oder auch den Druck einer Wassersäule mit dem einer Luftsäule von 770mal grösserer Höhe zu vergleichen. Der mittlere Luftdruck z. B. entspricht dem einer Luftsäule von gleichbleibender Dichtigkeit und $336,9 \times 73 = 24594$ Fuss Höhe.

Ausflussgeschwindigkeit der Luft. — Wenn eine beliebige Flüssigkeit durch enge Oeffnungen eines Behälters ausströmt, so findet man (nach S. 130) die Ausflussgeschwindigkeit nach der Formel $v = \sqrt{2gh}$, in welcher h die Höhe der drückenden flüssigen Säule bedeutet. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Luft in einen leeren Raum strömt, ist hiernach $v = \sqrt{2 \cdot 30 \cdot 24594} = 1215$ Fuss. Es wird hierdurch erklärbar, warum luftleere Recipienten durch die kleinsten Ritze mit grosser Schnelligkeit Luft aufnehmen. Die Ausströmung der Luft durch Oeffnungen wird schon durch die geringste Störung des Gleichgewichtes bedingt. Kleine Spannungsunterschiede pflegt man mit einem Gefäss- oder Heber-Manometer zu messen, welches anstatt des Quecksilbers Wasser enthält. Gesetzt, die in einem Behälter eingeschlossene Luft zeigt auf diese Weise ein Spannungsübergewicht von $\frac{3}{4}$ Fuss; so entspricht dieses Uebergewicht dem Drucke einer Luftsäule von $770 \times \frac{3}{4}$ Fuss. Von dieser Höhe fällt also die Luft gleichsam herab, indem sie zum Ausfluss kommt. Ihre Geschwindigkeit ist:

$$v = \sqrt{2 \cdot 30 \cdot 770 \cdot \frac{3}{4}} = 186 \text{ Fuss.}$$

Diese Berechnung würde, um auf Genauigkeit Anspruch machen zu können, einiger, in der Regel wenig erheblicher Correctionen, mit Rück-

sicht auf die mit dem Drucke und der Temperatur veränderliche Dichtigkeit der Luft bedürfen.

Die Zahl 770 bezeichnet, wie wir gesehen haben, das Verhältniss der Dichtigkeit des Wassers zu derjenigen der trockenen Luft bei 0° und 336,9 Linien Druck. Aendert sich das Dichtigkeitsverhältniss eines Gases, so muss natürlich auch jene Zahl anders ausfallen. Wasserstoffgas, z. B. besitzt nur $^1/_{14}$ von der Dichtigkeit der Luft. Eine Wasserstoffsäule, welche ebenso stark drücken soll als eine Luftsäule, wird demnach 14mal höher sein müssen, d. h. statt der Zahl 770 hat man zu setzen 14×770. Die Ausflussgeschwindigkeiten verschiedener Gase bei gleicher Spannkraft verhalten sich folglich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren Dichtigkeiten.

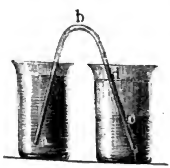
Ausser der Luftpumpe, der Wasserpumpe und dem Barometer bedarf der Chemiker häufig noch verschiedene andere Geräthschaften, deren richtiger Gebrauch die Kenntniss der Eigenschaften des Wassers und der Luft voraussetzt. Einige der wichtigeren unter denselben sollen hier beschrieben werden.

Der Stechheber (Pipette) ist ein gerades, cylindrisches Rohr, oder auch ein anders gestaltetes, an beiden Enden offenes Behälter mit engen Mündungen. Senkt man den Stechheber mit seiner unteren Oeffnung in eine Flüssigkeit, so dringt diese ein und steigt darin zu derselben Höhe, welche sie ausserhalb einnimmt. Hält man sodann die obere Oeffnung mit dem Finger zu, so lässt sich der Apparat aus der Flüssigkeit nehmen, ohne dass etwas ausfliesst, indem bei hinreichend enger Ausmündung die gehobene flüssige Masse durch die gemeinschaftliche Wirkung des Gegendrucks der Luft und der Capillarität (den Oberflächenzusammenhang des die Oeffnung schliessenden Meniskus) zurückgehalten wird.

Durch Saugen mit dem Munde oder mit einer Kautschukblase, die an die obere Oeffnung anschliesst, kann man die Flüssigkeit über das Niveau erheben, ohne die Pipette zuvor tief einzutauchen. Wenn die Pipette gebraucht werden soll, ein bestimmtes Maass Flüssigkeit zu schöpfen, so lässt man letztere etwas über das verlangte Maass hinaus eintreten, und dann den Ueberschuss langsam abtropfen.

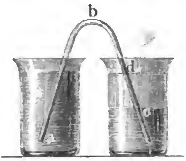
Mit dem Namen Heber oder auch gemeiner Heber bezeichnet man ein doppelschenkliges Rohr, bestimmt, ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäss von oben theilweise oder ganz zu entleeren. Das in die beiden Wassergläser *a* und *c* eintauchende Heberrohr *a b c* (Fig. 231) sei mit derselben Flüssigkeit angefüllt. Liegen die Spiegel beider Gefässe in einer und derselben wagerechten Ebene, so würden die Wassersäulen in beiden Schenkeln des Rohres gleiche senkrechte Höhe haben, sie würden einander das Gleichgewicht halten und zugleich jede für sich durch den

Fig. 231.



Luftdruck getragen werden. Steht aber die Flüssigkeit, sowie die Figur zeigt, in dem einen Glase niedriger als in dem anderen, so sind die Wassersäulen in beiden Schenkeln des Rohres ungleich lang, und es entsteht auf der Seite der längeren ein dem Höhenunterschiede *dc* beider Wasserspiegel gleiches Uebergewicht des Zuges. Demzufolge sinkt das Wasser in diesem Theile des Rohres und veranlasst so, indem der Heber durch den Luftdruck stets voll erhalten werden muss, einen stetigen Abfluss, der so lange dauert, bis die Flüssigkeit in beiden Gefässen gleich hoch steht, oder auch, wenn man das Glas *c* wegnimmt, bis alles Wasser aus dem anderen Glase bis zum Punkte *a* ausgeflossen ist. Die Geschwindigkeit des Abflusses wächst mit der senkrechten Höhe der flüssigen Säule *dc*.

Fig. 232.



Um den Heber in Gebrauch zu setzen, kann man ihn zuvor mit Wasser füllen, muss aber dann während des Eintauchens der einen Mündung die andere zuhalten. Das Füllen kann aber auch durch Saugen an dem äusseren Ende des mit dem anderen Ende bereits eingetauchten Hebers geschehen. Um scharfe und ätzende Flüssigkeiten abzuziehen, können Heber von der Einrichtung Fig. 233 oder Fig. 234 gebraucht werden.

Fig. 233.

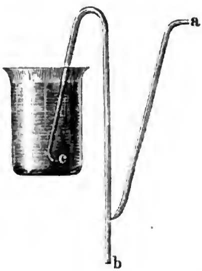
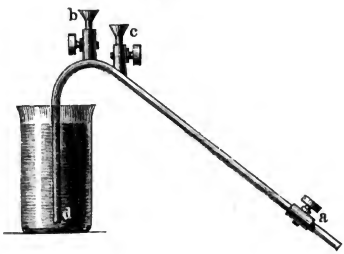


Fig. 234.

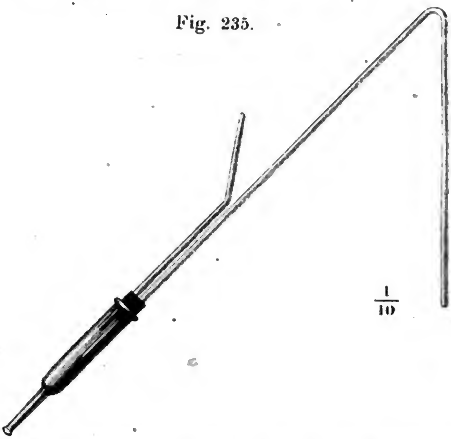


Der Heber Fig. 233 wird gefüllt, indem man die Oeffnung *b* zuhält und bei *a* saugt, während *c* in die Flüssigkeit eintaucht. Der in Fig. 234 dargestellte Heber wird hauptsächlich in den Schwefelsäure-Fabriken zum Abziehen der concentrirten Säure aus der Platinretorte benutzt und wird in diesem Falle ebenfalls aus Platin verfertigt. Anstatt der Vorrichtung Fig. 233 kann mit gleicher Bequemlichkeit die etwas abgeänderte Form Fig. 235 angewendet werden. Der untere Ansatz ist eine Cölnisch-Wasserflasche, an der der Boden abgeschnitten worden.

Ein Heber, der so wie in Fig. 232 angedeutet ist, mit beiden Mündungen untertaucht, lässt sich dauernd gefüllt erhalten, wenn das eine Gefäss, z. B. *c*, mit dem eintauchenden Schenkel fest verbunden wird, so

dass beide gleichzeitig gehoben und gesenkt werden können. Soll der Abfluss unterbrochen werden, so hebt man dieses Gefäss sammt Heber

Fig. 235.



bis zur Ausgleichung beider Niveaus. Die geringste Senkung setzt den Heber sogleich wieder in den Gang. — Derselbe Zweck kann auch dadurch erreicht werden, dass man das untere Ende beider Schenkel umbiegt (Fig. 236). Es ist klar, dass dieser Heber sich nicht entleeren kann, so lange die Mündungen *a* und *b* in gleicher Höhe bleiben. In weiten Heberröhren hindert diese Anordnung das Eindringen der Luft und die Zertheilung der Wassersäule.

Der Heber mit aufgebogener Einmündung bewährt sich als sehr nützlich, wenn es sich darum handelt, eine Flüssigkeit von einem leicht aufzurührenden Bodensatze abzuziehen.

In manchen Fällen kann es wünschenswerth sein, mit dem Heber einen gleichförmigen Abfluss zu erzielen Diesen Zweck erfüllt die Mariotte'sche Flasche (Fig. 237). Ein Gefäss mit zwei Oeffnungen, von welchen die eine ein gerades, die andere ein gebogenes Rohr luftdicht

Fig. 236.

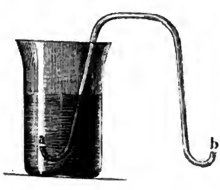
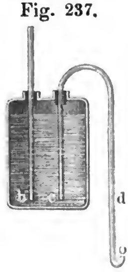
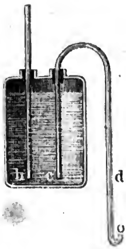


Fig. 237.



aufnimmt. Beide reichen fast bis auf den Boden hinab. Um das Heberrohr zu füllen, wird durch das gerade Rohr Luft eingetrieben. Die Geschwindigkeit des Ausflusses ist von der Höhe der flüssigen Säule *do* abhängig. Sie bleibt unverändert, fast bis zur völligen Entleerung der Flasche, weil die über der wagerechten Ebene *bd* befindliche Flüssigkeit durch den Luftdruck getragen wird. In dem Verhältnisse, als das Wasser bei *o* ausströmt, füllt sich die Flasche durch die Oeffnung *b* mit Luft. Der Ausfluss hört auf, wenn die Mündung *o* in die Ebene *bd* gerichtet wird.

Fig. 238.



Wenn man die Deckplatte eines Gasbehälters mit zwei Oeffnungen versieht; in die eine derselben die Ausmündung *o* der Mariotte'schen Flasche luftdicht einpasst, in der anderen ein kurzes Röhrenstück, mit konischer Ausmündung, eine sogenannte Düse, anbringt, so muss aus der letzteren, nach dem sich im Inneren des Behälters ein Gleichgewicht der Spannung hergesstellt hat, ebenso viel Gas ausströmen, als dem Volumen nach durch die andere Oeffnung Wasser aus dem Mariotte'schen Gefässe einfliesst. Man erhält also einen gleichförmigen Gasausfluss.

Die Mariotte'sche Flasche kann auch benutzt werden, um in einem offenen Behälter, der einen nicht sehr starken Abfluss hat, z. B. in einem Filter, worin ein Niederschlag ausgewaschen werden soll, ein constantes Niveau zu erhalten. Die Mündungen *c* und *o* (Fig. 238) müssen dann in gleicher wagerechter Ebene und *b* etwas darüber liegen. Um diesen geringen Höhenunterschied wird die Oeffnung *o* in der Flüssigkeit deren Niveau beständig erhalten werden soll, untergetaucht (siehe Fig. 239).

Zu demselben Zwecke dient der folgende mit der Mariotte'schen Flasche im Principe übereinstimmende Apparat. Eine Flasche (Fig. 240), mit Flüssigkeit gefüllt, wird mit dem Halse in ein offenes von derselben Flüssigkeit enthaltendes Behälter, dessen Niveau constant erhalten werden soll, umgestürzt, und so tief eingesenkt, dass eine nicht zu kleine Seitenöffnung *o* eben den Spiegel *ab* berührt. Indem nun der Behälter sich entleert und sein Niveau sinkt, gelangt die Oeffnung *o* über die Wasserfläche; Luft dringt ein und bewirkt den Ausfluss der in *V* enthaltenen Flüssigkeit, wodurch das Niveau *ab* sich wieder herstellt. Fig. 241 ist nur eine, in manchen Fällen bequeme Abänderung dieses Apparates. Die beschriebene Vorrichtung ist das gebräuchlichste Hülfsmittel, um Oel oder Weingeist in den Lampen auf einer gewissen Höhe unverändert zu halten.

Wenn dieser Apparat aus einem kalten in einen warmen Raum gebracht werden soll, so muss man stets die Vorsicht gebrauchen, das Gefäss *V* zuvor ganz anzufüllen, weil sonst der schon vorhandene Luftinhalt sich erwärmt, ausdehnt und so den Ausfluss beschleunigt. Eine Oellampe wird dadurch der Gefahr ausgesetzt überzulaufen.

Annähernd lässt sich das Niveau, z. B. in einer kleinen Spirituslampe

Fig. 239.

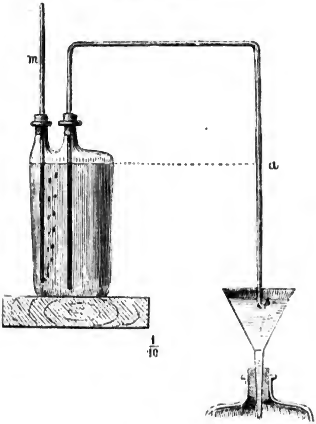


Fig. 240.

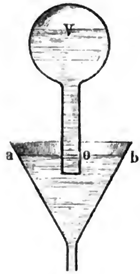
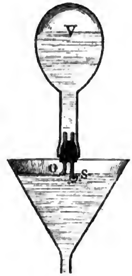


Fig. 241.



mit doppelter Oeffnung, lange Zeit auch dadurch erhalten, dass man den Spiritus aus einem weiteren Gefässe mit einem Heber zuführt.

Die Waschflasche des Chemikers (Fig. 242) wird dadurch in Wirksamkeit gesetzt, dass man bei *a* Luft eintreibt. Das Uebergewicht der inneren Spannung bewirkt dann das Aufsteigen des Wassers im gekrümmten Rohre und den Ausfluss bei *o*.

Fig. 242.

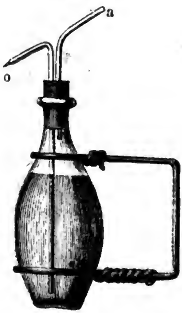
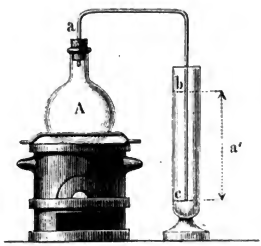


Fig. 243.



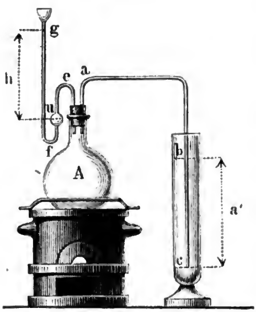
Sicherheitsröhren. Die Spannung im Inneren der Gasentwickelungs- und Destillations-Apparate ist gewöhnlich verschieden von dem äusseren Luftdruck. Es sei *A* (Fig. 243) ein Glaskolben worin eine Gasentbindung vorsichgeht. Das erzeugte Gas findet in dem Raume des Kolbens keinen Platz und sucht daher durch das Rohr *abc* zu entweichen.

Ueber der Mündung *c* erhebt sich eine flüssige Säule von der Höhe *a'*. Um das Gewicht dieser Säule ist daher, selbst während des Ruhezustandes, die innere Spannkraft grösser als die äussere. Wenn das Gas von dem flüssigen Inhalte des Cylinders absorbirt wird, so steigt diese Flüssigkeit, in dem Falle eines gelähmten oder vielleicht ganz unterbrochenen Entwicklungsprocesses in den Rohre *cb* empor und kann so bis in den Kolben gelangen, dessen Gasinhalt dadurch abgekühlt und nur noch schleuniger absorbirt wird. Aus beiden Gründen vermindert sich die innere Gasspannung rasch unter diejenige der Atmosphäre, ein grosser Theil der Lösung oder des Destillationsproductes kann in den Kolben zurückgetrieben werden und die Operation dadurch verloren gehen.

Umgekehrt geschieht es nicht selten, dass die Oeffnung *c* durch irgend welche Veranlassung, z. B. durch einen Niederschlag oder durch eine Krystallbildung in der Flüssigkeit, sich verstopft. Die Spanung im Inneren nimmt dann rasch zu, und muss wenn das Uebel nicht noch rechtzeitig entdeckt wird, ein Zersprengen des Gefässes zur Folge haben.

Dem einen wie dem anderen dieser Unfälle wird durch die Sicherheitsröhre *gfe* (Fig. 244) vorgebeugt. Diese Röhre dringt neben dem Gas-Abzugsrohr durch den Kork, welcher die Oeffnung des Kolbens schliesst. Sie ist theilweise mit Wasser oder auch mit derselben Flüssigkeit gefüllt, welche im Inneren des Kolbens die Gasentwickelung bewirken soll. In der That bietet sie bei richtiger Länge ein sehr bequemes Hülfsmittel um von der letzteren Flüssigkeit Partien, so oft es dienlich erscheint, in das Innere des Kolbens gelangen zu lassen. Dies ist jedoch, wenn auch häufig, eine sehr nützliche Anwendung, gleich wohl nur Nebenzweck der Sicherheitsröhre. Es ist klar, dass der innere Gasdruck sich durch das Rohr *eg* in gleicher Weise wie durch das Rohr *ac* fortpflanzt und sich mit dem Drucke von aussen ins Gleichgewicht zu setzen sucht.

Fig. 244.



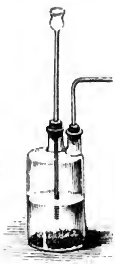
Während eines regelmässigen Ganges der Operation muss sich daher im Schenkel *fg* der Sicherheitsröhre eine flüssige Säule *h* über dem Niveau der Kugel *u* erhalten, deren Gewicht dem der Säule *a'* (bei der Reduction auf gleiche Grundfläche) gleich kommt, oder doch nicht viel mehr beträgt. Steigert sich die Spannung im Inneren, so sinkt das Niveau *u*, ohne dass wegen der trichterförmigen Erweiterung bei *g* die Säule *h* eine bedeutend grössere Höhe annehmen kann. Bald wird alle Flüssigkeit in den Trichter zusammengedrängt und ein Theil des Gases entweicht nach dieser Seite, bis der Fehler, der diese Unregelmässigkeit herbeiführte, abgestellt werden und der regelmässige Gang der Operation sich wieder herstellen konnte. Die Grenze, über welche hinaus die innere Spannung nicht zunehmen

soll, ist auf diese Weise der Gegenstand einer untrüglichen Berechnung geworden.

Vermindert sich der innere Druck, so sinkt die Säule *h*, die Sperrflüssigkeit sammelt sich mehr und mehr und, bei fortdauernder Abnahme der inneren Spannung, endlich ganz in der Kugel; Luftblasen von Aussen dringen nun durch dieselbe und verbreiten sich im Kolben, bis der verdünnte Raum ausgefüllt ist. Ein gleichzeitiges Zurücksteigen der Flüssigkeit aus dem Cylinder ist unmöglich gemacht, weil der Widerstand gegen den Luftdruck auf dieser Seite durch eine flüssige Säule von der Höhe *cb* bestimmt ist, während der Widerstand im Sicherheitsrohre viel geringer ist, indem er die Grösse des Druckes einer flüssigen Säule von der Höhe *fe* niemals übersteigen kann. Die Bedingung der Sicherheit gegen das Zurücksteigen erfordert also, dass die Länge *fe* nicht unbeträchtlich weniger betrage als *cb*.

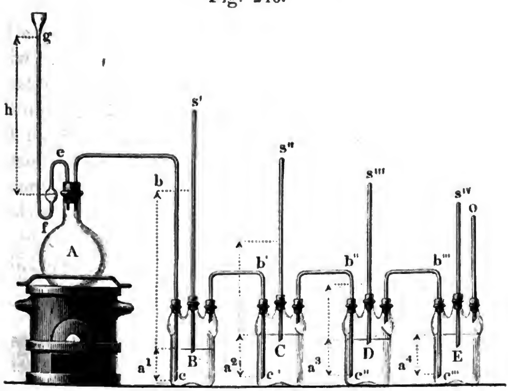
Wenn ein Gasentwickelungsbehälter *A* (Fig. 245) während der ganzen Dauer der Operation Flüssigkeit enthält, so ist anstatt des doppelt gekrümmten Sicherheitsrohres ein gerades Rohr, oben mit trichterförmiger Erweiterung, und mit dem unteren Ende nur wenige Linien unter den Spiegel der Flüssigkeit des für die Gasentwickelung bestimmten Behälters hinabreichend, in den meisten Fällen eben so brauchbar.

Fig. 245.



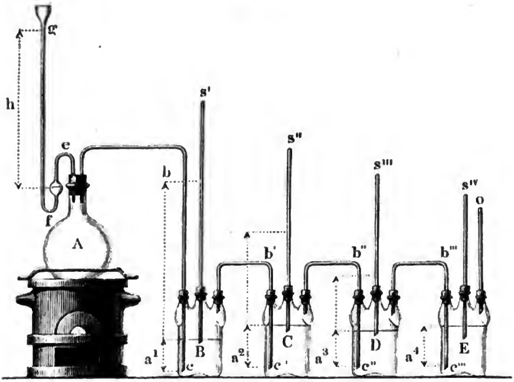
Der Chemiker bedarf öfter bei Gasentbindungs-Operationen einer Reihe verbundener Gefässe (Fig 246.) in welchen sich verschiedene Substanzen befinden, die sich nicht vermischen dürfen. Sollte nun durch irgend einen Grund, z. B. durch eine Gasabsorption, die Spannung im

Fig. 246.



Inneren dieser Gefässe sich vermindern, ohne das Luft von Aussen eindringen könnte, so würden die Flüssigkeiten aus einem Gefässe in das

Fig. 247.



andere übersteigen müssen. Man verhütet diese Gefahr durch das Einsetzen gerader, an beiden Enden offener Glasröhren, je in die mittelste Oeffnung der Behälter, oder sogenannten Woulf'schen Flaschen. Sie münden nur einige Linien tief unter dem Niveau, so dass die äussere Luft eindringen muss, sobald die innere Spannkraft nur um diese geringe Differenz unter die äussere gesunken ist.

Um die richtigen Längen dieser Sicherheitsröhren in Voraus bestimmen zu können, hat man zu erwägen, dass, sobald keine Absorption im Inneren stattfindet, die Spannkraft von der vordersten nach den hinteren Woulf'schen Flaschen allmälig zunimmt. In der That, die Flasche E steht durch das Rohr o in freier Communication mit der äusseren Luft. Hier herrscht also der äussere Luftdruck H. In der Flasche D wird derselbe durch das Gewicht a^4 einer flüssigen Säule vermehrt, die der Tiefe entspricht bis zu welcher das Rohr $b'''c'''$ in die Flüssigkeit von E eintaucht. In der Flasche C kommt noch das analoge Gewicht a^3, in B ferner a^2 und endlich in A noch der Druck a^1 hinzu. Hieraus ergiebt sich nun leicht, dass der Schenkel gf des doppelt gebogenen Sicherheitsrohres etwas länger sein muss als eine Höhe h seiner Sperrflüssigkeit, welche eben so stark drückt als die Summe der Pressungen $a^1 + a^2 + a^3 + a^4$; die Höhe von s' könnte um a^1, die von s'' um $a^1 + a^2$, die von s''' um $a^1 + a^2 + a^3$ niedriger sein. Das Rohr s'''' ist ganz entbehrlich.

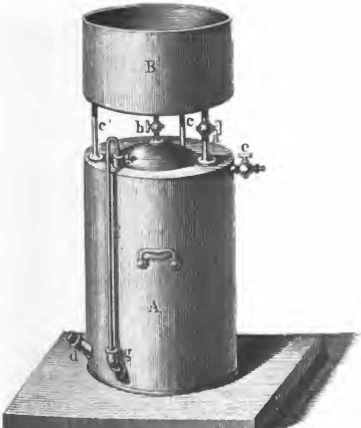
G a s o m e t e r ist die üblich gewordene Benennung eines jeden zur Ansammlung und Aufbewahrung von Gasen dienenden Behälters, das mit einer verschliessbaren Ausmündung versehen ist, durch welche

nach Bedürfniss ein Theil des elastisch flüssigen Inhaltes unter mässigem Drucke ausfliessen kann.

Eine mit den einfachsten Hülfsmitteln herzustellende Form des Gasometers besteht in einer Glasglocke, die in einem etwas geräumigeren Glascylinder über Wasser oder Quecksilber umgestürzt ist und mittelst eines Halters von Holz oder Metall, oder auch bei kleinerem Umfange zwischen Korkringen mit mässiger Reibung, durch die Hand auf und nieder beweglich ist. Die Verbindung nach Aussen vermittelt ein Uförmig gebogenes Glasrohr, dessen einer Schenkel im Inneren der Glocke über die Sperrflüssigkeit genügend hervorragt, um selbst ein zufälliges Eindringen derselben zu verhindern. Die Mündung des anderen äusseren Schenkels des Rohres trägt einen Hahn, oder kann auch nach abermaligem Umbiegen nach Erforderniss durch Wasser oder Quecksilber gegen den Zutritt der äusseren Luft abgeschlossen werden. Dieser Apparat lässt sich leicht anfüllen, ohne dass die Sperrflüssigkeit einen merklichen Gegendruck ausübt. Durch langsames Heben der Glocke kann man sogar die innere Spannung vermindern und dadurch den Zufluss von Aussen begünstigen. Soll das aufgesammelte Gas wieder ausströmen, so wird die Glocke niedergelassen. Um dieses Gasometer in ein wirkliches Messwerkzeug zu verwandeln, bedarf es nur einer genau graduirten Glocke und einer Leitung, wodurch derselben während des Auf- und Niederganges die senkrechte Stellung gesichert bleibt.

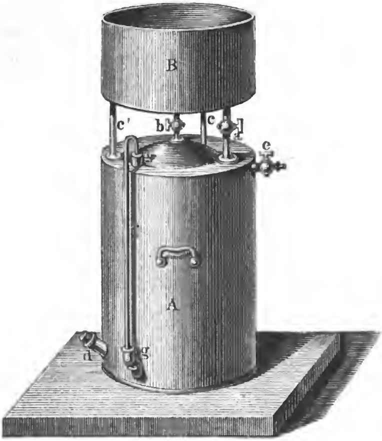
Das in den chemischen Laboratorien am allgemeinsten angewendete Gasometer von grösserem Umfange (Fig. 248) ist ein Cylinder von lackirtem Blech, mit flachem Boden und gewölbter Deckplatte. Auf dieser ruhen die drei Stützen *c*, *c'* und *a* eines zweiten, niedrigeren, oben offenen Cylinders. Die eine der Stützen *a* bildet zugleich ein an beiden Enden offenes Verbindungsrohr zwischen beiden Cylindern; sie mündet im Boden des oberen und senkt sich durch die Deckplatte, in welcher sie luftdicht eingelöthet ist, bis nahe auf den Boden des unteren Cylinders herab. Ein zweites Verbindungsrohr *b* leitet aus der Mitte der Wölbung des Deckels zum Boden des oberen Gefässes. Beide Verbindungsröhren haben Hähne. Nahe am Bo-

Fig. 248.



den hat dieses Gasometer eine aufwärts stehende, mittelst Schraube luftdicht verschliessbare Oeffnung *d*. Eine Seitenöffnung *e* nahe der Deckplatte ist durch einen Hahn verschliessbar. — Um diesen Apparat zu gebrauchen, wird er von oben mit Wasser gefüllt, während die Hähne *a*, *b*, *e* offen stehen. Den Stand des Wassers im Inneren erkennt man durch ein bei *g g* eingekittetes Glasrohr. Wenn der Behälter so weit angefüllt ist, dass das Wasser bei *e* ausfliesst, schliesst man diesen Hahn, dessen Oeffnung vorher zum Austritte der Luft diente. Der letzte Rest von Luft in der Wölbung des Deckels entfernt sich dann in Gestalt von Blasen durch das Rohr *b*. Steigen bei gelindem Anstossen keine Blasen mehr auf, so werden auch die Hähne *a* und *b* geschlossen. Wird jetzt die Schraube *d* gelöst, so darf kein Wasser austreten. Durch die Oeffnung *d* wird nun das Abzugsrohr des Gasentwickelungs-Apparates so weit eingeführt als erforderlich ist, damit das Gas im Inneren des Cylinders aufsteigen kann. In dem Verhältnisse als es sich ansammelt, fliesst Wasser bei *d* ab. Ist der Gasometer genügend gefüllt, so wird die Oeffnung *d* wieder fest geschlossen. Um das gesammte Gas zu benutzen, füllt man den oberen Behälter mit Wasser und öffnet den Hahn *a*, wodurch ein Theil der Flüssigkeit herabsinkt und das eingeschlossene Gas spannt. Dieses kann man dann je nach dem Zwecke, über der Oeffnung *b* in Flaschen oder Glasglocken auffangen, oder auch bei *e* durch geeignete Düsen oder Ansatzröhren austreten lassen.

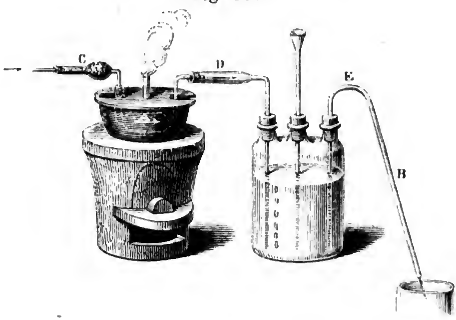
Fig. 249.



Aspirator (Luftsauger). Hebt man die Glocke des zuerst beschriebenen Gasometers, so erweitert sich der innere Raum und saugt Luft von Aussen, gleich dem Stiefel einer Luftpumpe, wenn der Kolben gehoben wird. Ist noch eine zweite Oeffnung vorhanden, z. B. ein zweites gebogenes Glasrohr, das ganz so wie das erste gestaltet und angebracht sein mag, so kann die aufgesaugte Luft durch den Niedergang der Glocke wieder entfernt werden, ohne dass sie durch das Saugrohr zurückzuströmen braucht. So lässt sich durch abwechselndes Oeffnen und Schliessen des einen und anderen Rohres, verbunden mit den ent-

sprechenden Bewegungen der Glasglocke, in ganz ähnlicher Weise wie durch eine Luftpumpe von geringer Wirksamkeit, eine Luftströmung nach gewisser Richtung, z. B. durch einen Trockenapparat, oder zu irgend welchem anderen Zwecke bewirken. Die beschriebene Geräthschaft, von der sich in manchen Fällen Nutzen ziehen lässt, führt den Namen Luftsauger oder Aspirator. Mit demselben Namen wird überhaupt eine jede Vorrichtung bezeichnet, durch welche derselbe Zweck erreicht werden kann. In der einfachsten Weise geschieht dies durch die Anordnung (Fig. 250), deren man sich in den chemischen La-

Fig. 250.

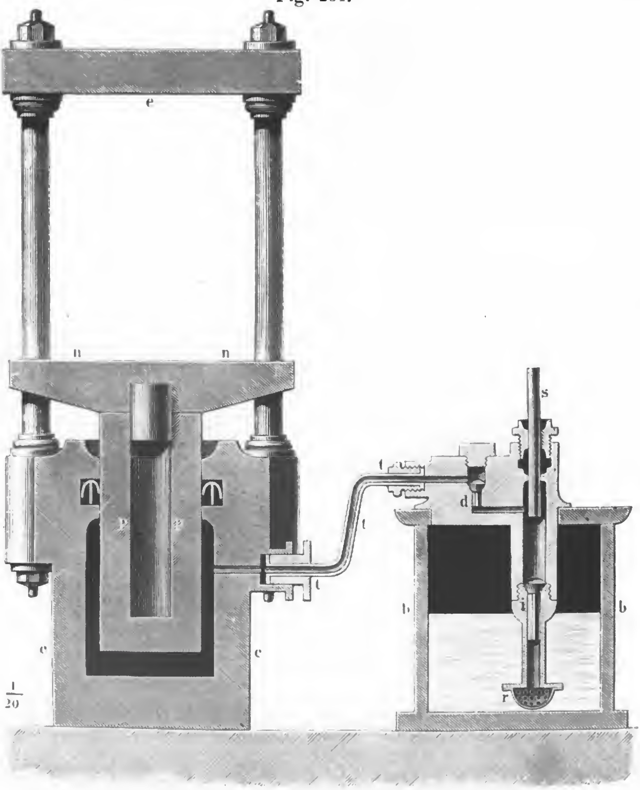


boratorien zum Austrocknen mittelst Luftzuges bedient. Hier ist, wie man leicht erkennt, das Princip des Mariotte'schen Gefässes in Anwendung gebracht, um einen gleichförmigen Luftstrom zu gewinnen, der durch die Röhrenverbindung *CAD* in die dreihalsige Flasche mit derselben Regelmässigkeit eindringen muss, als das Wasser durch den Heber ausfliesst. Das Rohr α dient zum Nachfüllen. Es senkt sich bis zum Boden der Flasche herab, während das Luftrohr etwas darüber münden muss.

Die hydraulische Presse (Brahma'sche Presse) ist eine Anwendung des Princips, dass der gegen eine Flüssigkeit gerichtete Druck sich durch die Masse derselben nach allen Richtungen mit gleicher Stärke fortpflanzt. Man denke sich zwei communicirende cylindrische Röhren von ungleicher Weite, die eine z. B. von 1 Quadratcentimeter, die andere von 100 Quadratcentimeter oder 1 Quadratdecimeter Querschnittsfläche; die erstere sei durch einen leicht verschiebbaren Kolben geschlossen und dieser mit 1 Kilogrm. Gewicht belastet, so wird gegen den Querschnitt des grösseren Rohres ein Druck von 100 Kilogrm. wirksam sein; d. h. der Druck von 1 Kilogrm. im engen Rohre wird sich mit einer Wassersäule von 100 Decimeter Höhe im weiten Rohre ins Gleichgewicht setzen können; oder wenn im weiten Rohre ebenfalls ein gut anschliessender, leicht beweglicher Kolben angebracht ist, so kann dieser sammt

einer Belastung von 100 Kilogrm. durch den Niedergang des anderen Kolbens unter der Einwirkung von nur 1 Kilogrm. Druck gehoben werden. So ist also ein Mittel geboten, eine verfügbare geringe Kraft in fast beliebigem Verhältnisse zu vervielfachen. Wenn freilich in unserem Beispiele der kleine Kolben um 100 Centimeter sich gesenkt und dadurch 100 C.C. Wasser in den weiteren Cylinder getrieben hat, so könnte dadurch der grosse Kolben nur um 1 Centimeter gehoben werden. Um für den letzteren einen grösseren Spielraum der Bewegung zu erhalten, muss daher die Möglichkeit gegeben sein, den Niedergang des kleinen Kolbens öfter zu wiederholen, ohne die bereits vollendete Arbeit dadurch zu stören. Dies erreicht man, indem man den Verbindungscanal beider Cylinder durch ein Ventil schliesst, das sich gegen den weiteren Cylinder

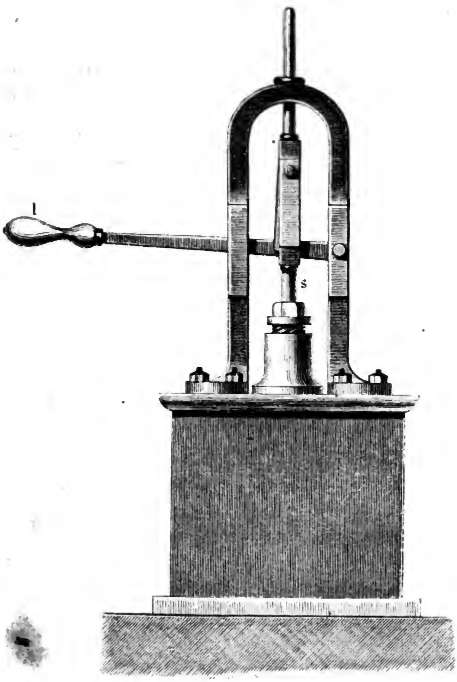
Fig. 251.



öffnet, und indem ferner ein zweites Ventil, ein Saugventil, in den Boden des engen Rohres eingesetzt wird; mit einem Worte, man verbindet den Presscylinder mit einer Druckpumpe, durch deren Spiel abwechselnd Wasser geschöpft und in den Presscylinder getrieben werden kann. Angenommen, der zum Betriebe dieser Pumpe bestimmte Hebel zeige das Verhältniss von 10 zu 1, so würde ein Arbeiter am langen Arme desselben wirksam, mit der mittleren Kraft von 15 Kilogrm., einen Druck von 150 Kilogrm. auf den kleinen Kolben hervorbringen, folglich, die oben angegebenen Dimensionen vorausgesetzt, den Kolben der Presse mit einer Kraft von 15000 Pfund zu heben im Stande sein.

In der Fig. 251 überblickt man das Innere einer hydraulischen Presse. Fig. 252 giebt die äussere Ansicht der dazu gehörigen Druckpumpe. Bei dieser Maschine verhalten sich Kraft und Last wie die Quadrate der Durchmesser des Pumpenkolbens *s* und des Presskolbens *pp*, und umgekehrt, wie die Arme des Pumpenhebels. Es sei *R* die Länge des ganzen Hebels, *r* die Länge des Armes, an dem der Kolben anhängt, ferner *d*

Fig. 252.



und D die Durchmesser der Kolben, so ist die Last oder der Druck, den die Presse ausüben kann,

$$L = K \frac{D^2 \,.\, R}{d^2 \,.\, r}.$$

Die wirkliche Leistung ist in Folge des Reibungswiderstandes, den die Kolben wegen der Nothwendigkeit eines ganzen dichten Anschlusses, da wo sie aus den mit Flüssigkeit gefüllten Räumen hervortreten, nicht ganz so gross als die Rechnung ausdrückt. Der Anschluss des Kolbens S geschieht bei der in der Zeichnung dargestellten Presse durch Stopfbüchsen-Liderung. Eine Höhlung, welche den cylindrischen Kolben umgiebt, ist nämlich mit Lederschnitzel, die man zuvor mit Fett getränkt und dadurch geschmeidig gemacht hat, angefüllt. Den oberen Abschluss dieser Höhlung bildet eine Schraube, die so weit eingetrieben wird, bis die in solcher Weise gegen die Kolbenwand gepressten Lederstücke kein Wasser mehr durchlassen. In ähnlicher Weise kann man auch den Presskolben durch eine Stopfbüchse gehen lassen. In unserer Zeichnung ist aber eine gewöhnliche Kolbenliderung angenommen, d. h. der bewegliche Cylinder gleitet durch einen fest liegenden Lederring, der bei zunehmendem Wasserdruck durch die Flüssigkeit selbst, die in die Höhlung, welche das Leder theilweise ausfüllt, eindringt, mehr und mehr gegen die Cylinderwand gepresst wird, und dadurch einen genügenden Verschluss bewirkt.

Der Gegenstand, welcher zusammengepresst werden soll, wird zwischen die eisernen Platten *nn* und *e* gebracht, von welchen die eine von dem Presskolben getragen wird und sich mit ihm hebt, die andere durch dicke eiserne Säulen festgehalten wird.

Zum Bedarf im chemischen Laboratorium genügt eine kleine hydraulische Presse von 4000 bis 5000 Pfund Kraft.

Wärmelehre.

Man kennt keine Naturkraft, welche auf den Zustand der Körper einen grösseren Einfluss äussert, als die Wärme. Je nachdem dem Wasser Wärme entzogen oder zugeführt wird, geht es unter unseren Augen in Eis oder Dampf über. Viele Körper, welche man lange nur in luftförmigem Zustande kannte, sind durch Abkühlung in die tropfbarflüssige und selbst die starre Aggregatform übergeführt worden; Metalle und Steine schmelzen in hohen Hitzgraden, und selbst die Kohle, welche für unschmelzbar galt, scheint in der höchsten Hitze, welche man mittelst starker galvanischer Säulen erzeugt, zu erweichen. Die Winde, der Kreislauf der Gewässer werden durch die Sonnenwärme hervorgerufen; der Unterschied der Klimate, die Mannigfaltigkeit des vegetativen und animalischen Lebens beruht zumeist auf ihrem Einflusse.

So verschiedenartig diese Effecte sind, so lassen sie sich doch alle unter den einzigen Gesichtspunkt einer Gegenwirkung gegen die Anziehung zwischen den kleinsten Theilchen zusammenfassen, mag sich diese als Cohäsion, Adhäsion, Absorptionskraft oder chemische Verwandtschaft äussern. Die Wärme kann bekanntlich von einem Körper auf einen anderen übertragen werden; jedoch ist immer nur derjenige Theil, welcher nicht bereits mechanische Effecte der bezeichneten Art hervorgebracht hat, überführbare, sogenannte freie Wärme, und nur dieser Antheil wirkt auch unmittelbar auf das Gefühl. Den Grad fühlbarer Wärme eines Körpers nennt man seine Temperatur. Die Schätzungen derselben mittelst des Gefühls sind indessen unsicher, da man einen nämlichen Wärmegrad für absolut höher oder niedriger hält, je nachdem man vorher einer geringeren oder höheren Wärme ausgesetzt war. Es ist deshalb erforderlich, zur Messung der Temperatur eine sichtbare Wirkung zu wählen, welche mit der freien Wärme eines Körpers in einem einfachen, nachweisbaren Zusammenhange steht. Eine solche Wirkung ist die Ausdehnung, welche alle Körper durch die Wärme erfahren. Sie ist in den Thermometern das Maass der fühlbaren oder freien Wärme.

Thermometer und Ausdehnung der Körper.

Am häufigsten benutzt man zu diesem Zwecke die Ausdehnung von Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, in Glasgefässen. Man verwendet zu den Thermometern Glasröhren mit feiner, runder oder ovaler Höhlung (Capillarröhren), an welche kugelförmige oder cylindrische Gefässe angeblasen sind. Die cylindrischen verdienen den Vorzug, weil sie im Verhältniss zu der von ihnen aufgenommenen Quecksilbermenge der Umgebung eine grössere Oberfläche darbieten. Je grösser die Capacität des Gefässes im Verhältniss zum Querschnitt des Capillarrohres ist, desto merklicher wird das Steigen oder Sinken des Quecksilbers bei gleicher Aenderung der Temperatur sein.

Wenn gleiche Raumvergrösserungen des Quecksilbers sich durch gleiche Zunahmen der Länge des Quecksilberfadens im Thermometerrohr darstellen sollen, so muss dieses überall gleiche innere Weite haben. Um ein Capillarrohr auf diese Eigenschaft zu prüfen, untersucht man, ob ein Quecksilberfaden an verschiedenen Stellen die nämliche Länge behält. Um auch ein solches Rohr benutzen zu können, welches nicht an allen Punkten gleiche innere Weite hat, befestigt man dasselbe vorläufig auf einen (etwa auf Spiegelglas aufgetragenen) Maassstab und verschiebt einen nicht zu langen Quecksilberfaden so, dass der Anfangspunkt in jeder folgenden Lage mit dem Endpunkt in der vorhergehenden Lage genau zusammenfällt. Die Rauminhalte dieser verschiedenen Abtheilungen müssen offenbar gleich sein und gleichen Bruchtheilen des ganzen inneren Raumes entsprechen. Man kann noch weitere Unterabtheilungen anbringen, wenn man in jede Fadenlänge eine gleiche Zahl von Theilstrichen, je in gleichen Abständen von einander, einträgt. Dies geschieht allerdings unter der Voraussetzung, dass man innerhalb jeder Fadenlänge für sich genommen den Querschnitt als unveränderlich ansehen dürfe. Da dies jedoch niemals genau der Fall sein wird, so ist eine andere Methode der Calibrirung vorzuziehen, welche auch ausserdem noch erhebliche Vortheile bietet. Man versieht danach das Thermometer von vornherein mit einer willkürlichen Theilung in gleiche Längentheile, etwa mit einer Millimeterscala, lässt alsdann einen Quecksilberfaden längs des ganzen Rohres an verschiedene Stellen treten und liest seine Länge in Theilen der willkürlichen Scala ab. Auf diese Weise verschafft man sich eine hinlängliche Anzahl von Bedingungsgleichungen, um eine Interpolationsformel zu berechnen, welche die relative Capacität eines Längentheiles an jeder Stelle des Rohres abzuleiten gestattet.

Um das Thermometer, wenn das Gefäss angeblasen ist, mit Quecksilber zu füllen, löthet man am oberen offenen Ende des Rohres ein trichterförmig ausgezogenes Stück eines weiteren Glasrohres an, Fig. 253, oder setzt ein solches mittelst eines Korkes auf, füllt dasselbe mit Quecksilber und erhitzt dann Gefäss und Rohr über Kohlenfeuer, so dass ein

Theil der darin enthaltenen Luft in Blasen durch das überstehende Quecksilber entweicht. Kühlt man dann wieder ab, so tritt unter dem

Fig. 253.

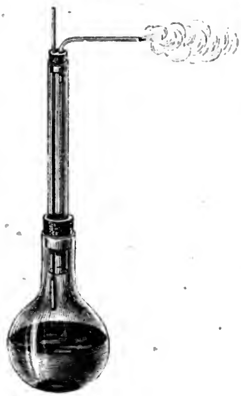


Drucke der äusseren Luft Quecksilber in das Thermometer ein. Bei nochmaliger Erhitzung bis zum Sieden des Quecksilbers gelingt es, durch die Quecksilberdämpfe alle Luft aus dem Thermometer zu verdrängen. Dasselbe füllt sich dann beim Erkalten vollständig mit Quecksilber. Nachdem der Trichter am oberen Ende entfernt und letzteres vor der Löthrohrflamme zu einer Spitze ausgezogen ist, setzt man das Thermometer der höchsten Temperatur aus, für welche es später dienen soll, um alles überflüssige Quecksilber durch die feine in der Spitze noch gebliebene Oeffnung abfliessen zu lassen. Ist dies geschehen, so wird die Oeffnung rasch zugeschmolzen mit der Vorsicht, dass nicht wieder Luft in das Rohr eintritt.

Damit die Temperaturbeobachtungen mit allen Thermometern vergleichbar seien, bedarf es eines bestimmten, für alle Thermometer gleichen Ausgangspunktes und einer übereinstimmenden Maasseinheit. Als solche nimmt man den Unterschied zwischen zweien sogenannten festen Temperaturpunkten (Fundamentalpunkten), d. h. solchen Temperaturen, die innerhalb gewisser Grenzen von äusseren Einflüssen unabhängig sind und dabei überall leicht und sicher erhalten und wieder gefunden werden können. Der eine dieser Punkte ist die Temperatur des schmelzenden Schnees oder Eises, welche neben dem Vortheile, sie überall leicht herstellen zu können, auch aus dem Grunde den vorzüglichsten Ausgangspunkt oder Nullpunkt der Thermometerscala bietet, weil sie von allen übrigen begleitenden Umständen, von der Natur der Gefässe, den gewöhnlichen Barometerschwankungen etc., unabhängig ist und nur etwa durch sehr grosse künstliche Steigerung des Druckes kleine Aenderungen erleiden könnte. Der Stand des Quecksilbers bei dieser Temperatur, der sogenannte Eispunkt, wird auf calibrirten Röhren, etwa durch einen Strich mit dem Diamant bezeichnet, oder er wird, wenn das Rohr mit einer willkürlichen Scala versehen ist, abgelesen und notirt. Um eine Maasseinheit zu gewinnen, muss noch ein zweiter auf allen Thermometern übereinstimmender fester Punkt bestimmt werden. Man wählt hierzu den Stand des Quecksilbers in den Dämpfen des siedenden Wassers, den sogenannten Siedepunkt. Die Siedetemperatur des Wassers ist zwar durch mehrere Nebenumstände, durch geringen Gehalt an fremdartigen Substanzen, Salzen u. dergl., selbst durch die Natur der Gefässwände afficirt. Aber diese Umstände sind ohne Einfluss auf die Temperatur der Dämpfe unmittelbar über der siedenden Flüssigkeit; diese Temperatur variirt allein noch mit dem atmosphärischen Drucke, mit welchem sie gleichzeitig zu- oder abnimmt.

Um den Siedepunkt zu bestimmen, wird destillirtes Wasser in einem Glaskolben erhitzt, in dessen Hals ein Glasrohr in einem Korke verschiebbar eingelassen ist, während das Thermometer, gleichfalls mittelst eines Korkes befestigt, im Inneren des Rohres so herabhängt, dass sein Gefäss noch ausserhalb der Flüssigkeit bleibt, wie die Figur 254 dies zeigt. Ein zweites durch den Kork gehendes, möglichst weites Rohr führt die Dämpfe ab. Bei dieser Anordnung des Apparates wird das Thermometer, so hoch in ihm das Quecksilber steigt, von den siedend heissen Dämpfen umspült. Der Stand des Quecksilbers wird, nachdem die constante Siedetemperatur eingetreten ist, auf dem Thermometerrohre markirt, oder an der willkürlichen Scala abgelesen. War der atmosphärische Druck während des Versuchs gerade 760 Millimeter, so hat man im Abstande des Siedepunktes vom Eispunkte den richtigen sogenannten Fundamentalabstand des Thermometers, welcher als Grundmaass bei Temperaturbestimmungen gilt, gefunden. Als gebräuchliche Maasseinheit wäre indessen dieser Abstand zu gross, weshalb er auf den Réaumur'schen Thermometern in 80, auf den Celsius'schen in 100, auf den Fahrenheit'schen in 180 gleiche Theile oder Grade getheilt ist, deren dann auch noch eine gewisse Anzahl unterhalb des Eispunktes aufgetragen werden. Bei dem Réaumur'schen und dem Celsius'schen Thermometer ist der Eispunkt mit 0 bezeichnet; die Grade unter Null werden von denjenigen oberhalb dieses Punktes durch ein Minuszeichen unterschieden. Auf den Fahrenheit'schen Thermometern ist der Eispunkt mit 32, der Siedepunkt mit 212 bezeichnet; der Nullpunkt der Theilung liegt also 32 Fahrenheit'sche Grade unter dem Eispunkte. In diesem Werke wird ausschliesslich die Celsius'sche oder hunderttheilige Scala angewendet werden. Um die Angaben in die Réaumur'sche oder Fahrenheit'sche Scala zu übertragen, dienen folgende Formeln:

Fig. 254.



t^0 Celsius sind gleich

$$\frac{8}{10} t^0 \text{ Réaumur} \qquad \frac{9}{5} \cdot t^0 + 32 \text{ Fahrenheit.}$$

Man erhält demnach folgende Vergleichstabelle:

C.	R.	F.	C.	R.	F.	C.	R.	F.
− 40°	− 32°	− 40°	+ 95°	+ 76°	+ 203°	+ 230°	+ 184°	+ 446°
− 35	− 28	− 31	100	80	212	235	188	455
− 30	− 24	− 22	105	84	221	240	192	464
− 25	− 20	− 13	110	88	230	245	196	473
− 20	− 16	− 4	115	92	239	250	200	482
− 15	− 12	+ 5	120	96	248	255	204	491
− 10	− 8	14	125	100	257	260	208	500
− 5	− 4	23	180	104	266	265	212	509
0	0	32	135	108	275	270	216	518
+ 5	+ 4	41	140	112	284	275	220	527
10	8	50	145	116	293	280	224	536
15	12	59	150	120	302	285	228	545
20	16	68	155	124	311	290	232	554
25	20	77	160	128	320	295	236	563
30	24	86	165	132	329	300	240	572
35	28	95	170	136	338	305	244	581
40	32	104	175	140	247	310	248	590
45	36	113	180	144	356	315	252	599
50	40	122	185	148	365	320	256	608
55	44	131	190	152	374	325	260	617
60	48	140	195	156	383	330	264	626
65	52	149	200	160	392	335	268	635
70	56	158	205	164	401	340	272	644
75	60	167	210	168	410	345	276	653
80	64	176	215	172	419	350	280	662
85	68	185	220	176	428	355	284	671
90	72	194	225	180	437	360	288	680

Wenn bei der Bestimmung des Siedepunktes nicht gerade der Normalbarometerstand von 760 Millimeter stattfand, so bedarf dieselbe einer Correction, welche sich auf die folgende Tabelle gründet, worin angegeben ist, wie hoch bei den in unseren Gegenden vorkommenden atmosphärischen Pressungen der Siedepunkt des Wassers liegt.

Siedetemperatur nach Celsius.	Barometerstand in Millimetern.	Siedetemperatur nach Celsius.	Barometerstand in Millimetern.
98,8°	727,96	99,5°	746,50
98,9	730,58	99,6	749,18
99,0	733,21	99,7	751,87
99,1	735,85	99,8	754,57
99,2	738,50	99,9	757,28
99,3	741,16	100,0	760,00
99,4	743,83	100,1	762,73

Gesetzt, es sei an einer auf das Thermometerrohr aufgetragenen Millimeterscala der Eispunkt auf 20,3, der Siedepunkt, bestimmt bei einem Barometerstande von 748 Millimetern auf 202,5 gefallen, so findet man aus obiger Tabelle, da

$$\frac{748 - 746{,}50}{749{,}18 - 746{,}50}(99{,}6 - 99{,}5) = 0{,}056,$$

dass dem angeführten Barometerstand der Siedepunkt 99,556° des Wassers entspricht. Der Abstand 202,5 — 20,3 = 182,2 ist daher, um ihn auf den Siedepunkt von 100° zu corrigiren, im Verhältniss von 99,556 zu 100 zu vergrösseren, er wird mithin = 183,01, oder der Siedepunkt beim Normalbarometerstand fällt auf 203,31. Vorausgesetzt, dass das Thermometerrohr im Inneren überall genau gleich weit ist, entspricht jedem Grade eine Länge von $\frac{183{,}01}{100} = 1{,}83$ Millimeter und es ist leicht, eine Tabelle zu entwerfen, welche für jeden Theilstrich der Millimeterscala den Temperaturwerth in Celsius'schen Graden angiebt.

Der Theilstrich 21 z. B. entspricht $\frac{(21 - 20{,}3)}{1{,}83} = 0{,}38^0$ C., der Theilstrich n entspricht $\frac{n - 20{,}3}{1{,}83}$ Celsius'schen Graden.

Der Tabelle muss man sich bei den Temperaturbeobachtungen fortwährend bedienen. Sie bedarf noch einer besonderen Verbesserung, wenn das Thermometerrohr nicht von durchgängig gleichem inneren Kaliber ist.

Da im Laufe der Zeit, namentlich bei innen luftleer gemachten Thermometern, der innere Raum sich etwas verkleinert, also der Nullpunkt und der Siedepunkt, und zwar hauptsächlich der erstere, ihre Lage ändern, so darf man nicht versäumen, das Thermometer von Zeit zu Zeit in dieser Beziehung zu controliren, indem man die Fundamentalpunkte aufs Neue bestimmt. Hat eine Veränderung in dieser Beziehung stattgefunden, so ist für ein Thermometer mit willkürlicher Scala eine neue Reductionstabelle zu berechnen, bei einem Thermometer mit Gradeintheilung

eine Correctionstabelle zu entwerfen, wenn nicht die Theilung ganz neu hergestellt werden kann.

Die Graduirung des Thermometers schliesst mit dem Siedepunkte nicht ab, sondern kann noch weit oberhalb desselben fortgesetzt werden. Je höher indessen die zu messenden Temperaturen sind, um so nachtheiliger müssen verschiedene kleine Fehlerquellen, wie z. B. nicht ganz scharfe Bestimmung der Fundamentalpunkte, unregelmässige Glasausdehnung, auf die absolute Uebereinstimmung verschiedener Instrumente influiren, und um so weniger zuverlässig sind dann auch im Allgemeinen die Temperaturangaben. Bei der Bestimmung der Fundamentalpunkte lässt man den schmelzenden Schnee oder die Dämpfe des siedenden Wassers die Thermometerröhre so weit umgeben, als der Quecksilberfaden in derselben reicht; die Ausführung der Thermometerscala beruht daher auf der Voraussetzung, dass das ganze im Thermometer enthaltene Quecksilber die Temperatur habe, welche gemessen werden soll, und die unmittelbaren Angaben eines Thermometers entsprechen der zu messenden Temperatur nur dann in aller Strenge, wenn jener Voraussetzung genügt ist. Wenn von einem Thermometer nur das Gefäss und ein kleines Stück der Röhre in eine heisse Flüssigkeit tauchen, ein langes Stück des Quecksilberfadens in der Röhre aber eine niedrigere Temperatur hat, so ist das letztere kürzer, weil weniger warm und weniger ausgedehnt, als wenn es die Temperatur des Gefässes hätte. Die Temperaturangabe des Thermometers wird daher zu niedrig ausfallen und die Correction zur Ausgleichung dieses nicht immer zu vermeidenden Fehlers kann erheblich sein (vergl. S. 201).

Ein Thermometer giebt die Temperatur eines Mittels, worin es sich befindet, z. B. einer Flüssigkeit, in welche es getaucht ist, nur dann an, nachdem es soviel Wärme von derselben aufgenommen oder an dieselbe abgegeben hat, dass die Temperaturen sich ausgeglichen haben. Es ist darum einleuchtend, dass man die Temperatur einer Flüssigkeit, sofern diese nicht von Aussen her auf constanter Höhe erhalten wird, durch Eintauchen eines Thermometers in dieselbe nur dann erfahren kann, wenn das Thermometer zur Ausgleichung seiner Temperatur mit derjenigen der Flüssigkeit nur einen kleinen Bruchtheil der in dieser enthaltenen Wärme bedarf. Es ist ferner einleuchtend, dass der Einfluss der Körperwärme des Beobachters, sowie sonstiger fremdartiger Wärmequellen ferngehalten werden muss.

Für die Messung von Temperaturen zwischen — 40° und — 100° C., ist das Quecksilberthermometer unbrauchbar, weil sein flüssiger Inhalt bei — 40° C. erstarrt; man bedient sich dann gewöhnlich der Alkohol- (vielleicht noch besser der Schwefelkohlenstoff-) Thermometer, welche in höheren Temperaturen, des niedrig gelegenen Siedepunktes dieser Flüssigkeiten wegen, weniger gute Dienste leisten. Es wird weiter unten angegeben werden, warum diese Thermometer, sowie das Quecksilberthermometer in höheren Temperaturen mit dem Luftther-

mometer verglichen und mittelst auf diese Vergleichung gegründeter Tabellen gebraucht werden müssen. Es werden dann auch die Instrumente angeführt werden, welche zur Messung höherer Hitzgrade, z. B. der verschiedenen Glühtemperaturen, dienen.

Die Ausdehnung ist das erste äussere Zeichen einer beginnenden Gegenwirkung der Wärme gegen die Anziehung der kleinsten Theilchen, welche ihrerseits das Volum der Körper zu verkleinern strebt. Im Allgemeinen ist darum die Ausdehnung bei gleichen Wärmeunterschieden in höherer Temperatur grösser, als in niederer, bei starren Körpern überhaupt am unbedeutendsten, bei tropfbarflüssigen merklich stärker, während sie bei den Gasen den grössten Werth erreicht. Bei den tropfbaren Flüssigkeiten beobachtet man eine um so stärkere Ausdehnung, je tiefer der Siedepunkt derselben in der Temperaturscala liegt, je näher dieselben also bei gewöhnlicher Temperatur der Gasform stehen.

Da die Ausdehnung der meisten starren Körper so äusserst gering ist, dass die Länge aus denselben geformter Stäbe zwischen den Temperaturgrenzen 0° und 100° C. höchstens um wenige Tausendtel ihres anfänglichen Betrages zunimmt, so kann dieselbe nur mittelst mikrometrischer Werkzeuge gemessen werden. Solche Messungen ergaben unter Anderem folgende Werthe für die Zunahme der Längeneinheit bei Erwärmung von 0° auf 100° C.:

Zink	0,002987
Blei	0,002848
Zinn	0,002173
Silber	0,001909
Messing	0,001890
Kupfer	0,001722
Gold	0,001466
Eisendraht	0,001235
Gewöhnliches Glas	0,000861
Platin	0,000857
Flintglas	0,000812
Tannenholz, in Richtung der Fasern	0,000380

Bei den Metallen hält die Grösse der Ausdehnung im Allgemeinen dieselbe Ordnung ein wie die Schmelzpunkte; je niedriger die Schmelztemperatur liegt, desto stärker dehnt sich das Metall aus; das am schwersten schmelzbare Metall, das Platin, wurde zu den Maassstäben bei der französischen Gradmessung gewählt, weil es unter allen Metallen sich am wenigsten durch Erwärmen ausdehnt. Zwischen 0° und 100° C. kann man die Ausdehnung der oben verzeichneten Metalle den durch das Quecksilberthermometer gemessenen Temperaturen proportional annehmen, so dass z. B. ein Maassstab von Silber bei einer Temperaturzunahme von 0° auf 1° C. um $0{,}0000191 \,.\, L$, bei einer Temperaturzunahme von 0° C. auf t^0 um $0{,}0000191 \,.\, t \,.\, L$ sich ausdehnt, wenn L seine Länge bei 0° C.

bezeichnet. Gesetzt, man habe bei einer Temperatur von 25° C. mit einem solchen Maassstabe, welcher bei 0° C. getheilt wurde, dessen Theile also bei dieser Temperatur ihre normale Länge haben, eine Länge $l = 1506^{mm}$ beobachtet, so würde man, wenn der Maassstab bei seiner Normaltemperatur von 0° C. angewendet worden wäre, die nämliche Länge

$$l = 1506\,(1 + 0{,}0000191\,.\,25) = 1506{,}72^{mm}$$

gefunden haben. Derartige Correctionen, die schon bei einem Maassstabe von Silber oder Messing sehr gering sind, können um so mehr bei auf Platin oder Glas aufgetragenen Maassstäben in sehr vielen Fällen, z. B. bei den gewöhnlichen Barometermessungen, als völlig unerheblich gelten. Eine Quecksilbersäule von 753^{mm} Länge wird mittelst einer Theilung auf Glas, welche bei 0° C. ihre normale Länge hat, bei 25° C. nur etwa um 0,16 Millimeter zu kurz gefunden. Auf allen zu feineren Messungen bestimmten Maassstäben muss übrigens die Temperatur angemerkt werden, bei welcher ihre Theilung dem Normalmaasse genau entspricht. Wenn es darauf ankommt, die Temperatur eines Metallmaassstabes bei jeder Beobachtung genau zu kennen, so giebt es kein besseres Mittel, als die Ausdehnung der Metalle selbst zur Temperaturbestimmung zu benutzen. Gesetzt, es seien ein Platin- und ein Kupferlineal der ganzen Länge nach auf einander gelegt und nur an einem Ende fest verbunden, während sie sich am anderen frei ausdehnen können. Sie seien beide bei 0° C. zwei Meter lang, so wird ihre Länge bei 100° C. betragen:

das Kupferlineal	. . .	2003,444	Millimeter,
das Platinlineal	. . .	2001,714	„
Unterschied	. . .	1,73	Millimeter.

Werden mikrometrische Mittel angewendet (Theilung in Zehntel Millimeter, Nonius und Loupe), welche den Längenunterschied beider Lineale bei irgend einer Temperatur noch bis auf $^1/_{100}$ Millimeter zu messen gestatten, so hat man nur mit 1,73 in die Anzahl der Hundertel Millimeter zu dividiren, um die Temperatur über 0° C. zu erfahren. Wären beide Lineale der ganzen Länge nach fest verbunden, so müssten sie sich bei Erhöhung der Temperatur biegen, so dass das Kupferlineal auf die convexe, das weniger ausgedehnte Platinlineal auf die concave Seite zu liegen käme. Diese Wirkung ist in den Breguet'schen Metallthermometern und bei der Compensation der Taschenuhren benutzt.

Die Raumvergrösserung eines starren Körpers kann ohne merklichen Fehler gleich dem dreifachen Betrage der linearen Ausdehnung angenommen werden, d. h. dieselbe Temperaturerhöhung, welche einen Stab von 1 Decimeter Länge um $^1/_{10}{}^{mm}$, also um $^1/_{1000}$ verlängern würde, vergrössert den Raumgehalt eines Cubikdecimeters etwa um 3 Cubikcentimeter, also um $^3/_{1000}$ des anfänglichen Betrages. In der That ist der Raumgehalt des ausgedehnten Würfels in Cubikmillimetern ausgedrückt:

$$(100 + {}^1/_{10})^3 = 1000000 + 3\,.\,10000\,.\,{}^1/_{10} + 3\,.\,100\;{}^1/_{100} + {}^1/_{1000}$$
$$= 1000000 + 3000 + 3 + {}^1/_{1000}.$$

Die beiden letzten Glieder können aber, ihrer Kleinheit wegen, vernachlässigt werden.

In vielen Fällen ist es leichter, die Raumvergrösserung als die lineare Ausdehnung eines erwärmten starren Körpers unmittelbar durch den Versuch zu finden, namentlich dann, wenn der starre Körper nicht in Form längerer Stäbe dargestellt werden kann, sondern nur in kleinen Stücken zu haben ist. Zur Bestimmung der Raumvergrösserung eines starren Körpers kann man seine Dichtigkeit, d. h. das Verhältniss seiner Masse zu dem erfüllten Raume, bei verschiedenen Temperaturen ermitteln und aus den Resultaten auf die Raumerfüllung schliessen, die dem Körper bei jenen Temperaturen zukam; da bei gleichbleibender Masse die Raumerfüllungen im umgekehrten Verhältnisse zu den Dichtigkeiten stehen. (Vergl. den Abschnitt über specifisches Gewicht.) Auf diese Weise sind die folgenden Resultate gefunden:

Substanz.	Räumliche Ausdehnung für 1° C.	Substanz.	Räumliche Ausdehnung für 1° C.
Kupfer	0,000051	Magneteisen	0,000029
Blei	0,000089	Flussspath	0,000062
Zinn	0,000069	Arragonit	0,000065
Eisen	0,000037	Kalkspath	0,000018
Zink	0,000089	Bitterspath	0,000035
Cadmium	0,000094	Eisenspath	0,000035
Wismuth	0,000040	Schwerspath	0,000058
Antimon	0,000033	Cölestin	0,000061
Schwefel	0,000183	Quarz	0,000042
Bleiglanz	0,000068		0,000039 *)
Zinkblende	0,000036	Orthoklas	0,000026
Eisenkies	0,000034		0,000017 *)
Rutil	0,000032	Weiches Natronglas	0,000026
Zinnstein	0,000016	Andere Sorte	0,000024
Eisenglanz	0,000040	Hartes Kaliglas	0,000021

Bei manchen starren Körpern bemerkt man schon weit unter ihrem Schmelzpunkte eine Zunahme der Ausdehnung mit steigender Temperatur. So fanden Dulong und Petit die folgenden Werthe der mittleren linearen Ausdehnung:

	Zwischen 0° und 100° C.	Zwischen 0° und 300° C. †)
Platin	0,00088420	0,00275482
Glas	0,00086133	0,00303252
Eisen	0,00118210	0,00440528
Kupfer	0,00171820	0,00564972

†) Die Temperaturen sind hier nach Graden des Luftthermometers gemessen.

Die vorstehenden Werthe, sowie die mit *) bezeichneten der vorhergehenden Tabelle sind in der Art bestimmt worden, dass man die zu untersuchende Substanz zusammen mit Quecksilber in ein Glasgefäss mit feiner Oeffnung einschloss, aus der Menge des bei dem Erwärmen auslaufenden Quecksilbers (unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glasgefässes) auf die Ausdehnung des ganzen Inhaltes des Gefässes schloss und von dieser die bekannte Ausdehnung des vorhandenen Quecksilbers abzog, um die der starren Substanz zu finden.

Weit merklicher noch nimmt die Ausdehnung in der Nähe des Schmelzpunktes zu, abgesehen von der jähen Volumenvergrösserung, welche die meisten Körper im Augenblicke ihres Ueberganges in den flüssigen Zustand erfahren. Namentlich bei vielen Substanzen, welche vor dem Schmelzen durch gewisse Zwischenstufen der Aggregatform, durch verschiedene Grade der Weichheit und Zähflüssigkeit, hindurchgehen, ehe sie völlig flüssig werden, wie z. B. bei Wachs, Stearinsäure und Schwefel, findet bei dem Erwärmen in der Nähe des Schmelzpunktes eine rasch zunehmende Ausdehnung statt. Folgende Uebersicht giebt die Volumina (das Volumen bei 0° C. gleich 1 gesetzt) der genannten Substanzen für mehre unter sich gleich weit abstehende Temperaturen und (durch die Differenzen) die zwischen denselben stattfindenden Ausdehnungen, sodann die Volumina bei dem Schmelzpunkte für den starren und den flüssigen Zustand, damit man die im Moment des Schmelzens eintretende Volumenvergrösserung dieser Körper mit der durch Erwärmung unterhalb des Schmelzpunktes eintretenden vergleichen könne (vergl. hiermit S. 233).

	Starr.						Flüssig.
Schwefel	0°	23°	46°	69°	92°	115°	115°
Volumen	1	1,004	1,009	1,015	1,024	1,096	1,150
Ausdehnung für je 23°	0,004	0,005	0,006	0,009	0,072		

	Starr.			Flüssig.
Stearinsäure	0°	35°	70°	70°
Volumen	1	1,025	1,079	1,198
Ausdehnung für je 35°	0,025	0,054		

	Starr.			Flüssig.
Wachs	0°	32°	64°	64°
Volumen	1	1,018	1,161	1,166
Ausdehnung für je 32°	0,018	0,143		

Wegen der Ausdehnung durch die Wärme ist die Capacität von Gefässen bei verschiedenen Temperaturen ungleich. Der innere Raum eines Gefässes vergrössert sich beim Erwärmen gerade so, als wenn er mit der starren Substanz erfüllt wäre, aus welcher die Wandungen des Gefässes bestehen. Wenn die cubische Ausdehnung einer Glassorte für 1° C. = 0,000025 ist, so vergrössert sich die Capacität eines daraus gefertigten Gefässes beim Erwärmen um 1° C. um das 0,000025fache, beim

Erwärmen um t^0 um das $t.0{,}000025$fache; wenn das Gefäss bei einer niedrigeren Temperatur V Volumeneinheiten fasst, so fasst es bei einer um t^0 höheren $V + V.t.0{,}000025 = V(1+0{,}000025.t)$ Volumeneinheiten. Wenn ein Glasgefäss durch eine auf ihm eingeritzte Scala in gleiche Raumtheile getheilt ist und als Volumeneinheit wird der Raum betrachtet, welcher zwischen zwei Theilstrichen bei 0° C. enthalten ist, so giebt die Ablesung der von einer Flüssigkeit bei t^0 erfüllten Scalentheile keineswegs unmittelbar an, wie viel Volumeneinheiten dieser erfüllte Raum beträgt, sie giebt nur das scheinbare, nicht das wahre Volumen. Steht die Flüssigkeit bei t^0 bis zu dem das scheinbare Volumen V angebenden Theilstriche, so ist das wahre Volumen derselben gleich $V(1 + 0{,}000025 . t)$ Raumeinheiten.

Wenn man bedenkt, welche grosse mechanische Kraft aufgewendet werden muss, um eine starre Substanz durch Zug zu verlängern, oder durch Druck auf ein geringeres Volumen zu reduciren, so kann man hieraus auf die bedeutende mechanische Wirkung schliessen, welche die Wärme bei der Ausdehnung starrer Körper ausübt, und dass dabei die gewaltigsten äusseren Widerstände überwunden werden können. Die ungleiche Ausdehnung verschiedener Theile beim Erwärmen kann darum die Ursache des Zerspringens von Glasgefässen und selbst von Gusseisen werden; unter den ersteren sind namentlich die dickwandigen beim Erhitzen von Aussen oder beim Eingiessen heisser Flüssigkeiten dem Zerspringen ausgesetzt. Das Abnehmen einzelner Theile von Glasgefässen mittelst Sprengkohle beruht auf der Ausdehnung der erhitzten Theile, welche sich von den nicht ausgedehnten ablösen. Sehr schön kann man Stücke von Glasröhren oder Kolben abnehmen, wenn man die Stelle, wo die Trennung stattfinden soll, mit festem Bindfaden umwickelt, durch sägeartige Bewegung des Fadens stark erhitzt und dann plötzlich etwas kaltes Wasser darauf giesst.

Amorphe Substanzen verlängern sich beim Erwärmen nach allen Richtungen hin in gleichem Verhältniss; ebenso die Körper, welche im regulären System krystallisiren. Die Krystalle der übrigen Systeme aber dehnen sich ungleich aus in verschiedenen Richtungen gegen die Krystallaxen, was sich am deutlichsten in der Veränderung der Flächenwinkel verräth. Die Flächen, welche in den Endkanten des Kalkspathrhomboëders zusammenstossen, bilden bei gewöhnlicher Temperatur zu je zwei einen Winkel von 105° 5′; dieser nimmt aber für eine Temperaturzunahme von 100° C. um 8′,5 ab; während sein Complement von 74° 55′ an den Seitenkanten um ebensoviel zunimmt. Man kann daraus ableiten, dass die lineare Ausdehnung des Kalkspaths in Richtung der Hauptaxe um 0,00342 stärker, als rechtwinkelig darauf, nach allen zur Hauptaxe rechtwinkeligen Richtungen aber gleich gross ist. Da nun die ganze Raumvergrösserung des Kalkspaths für ein Temperaturintervall von 100° C. nur 0,001961 beträgt, mithin kleiner ist als die lineare Ausdehnung in Richtung der Hauptaxe, so muss man schliessen, dass der Kalkspath sich

bei Erwärmung in Richtung der Nebenaxen zusammenzieht. — Man darf annehmen, dass, wie bei dem Kalkspath, so bei jedem Krystalle, welcher nur gleiche Nebenaxen und eine davon verschiedene Hauptaxe hat, d. h. bei allen Krystallen des quadratischen und hexagonalen Systems die Ausdehnung in der Richtung der Hauptaxe verschieden ist von derjenigen, welche in der Richtung der Nebenaxen stattfindet. Krystalle, die nur ungleichartige Axen haben, wie die des rhombischen und der schiefwinkeligen Krystallsysteme, dehnen sich höchst wahrscheinlich nach den drei verschiedenen Axen auch ungleich aus.

Bezüglich der Ausdehnung tropfbarflüssiger Körper hat man die wahre Vergrösserung zu unterscheiden, welche ihr Volumen bei dem Erwärmen erfährt, und die scheinbare, welche sie in Gefässen zeigen, deren Raumgehalt selbst durch Erwärmen grösser wird. Die scheinbare Ausdehnung in solchen Gefässen ist natürlich kleiner, als die wahre.

Die wahre Ausdehnung des Quecksilbers hat man, unabhängig von derjenigen anderer Substanzen, in der Art ermittelt, dass man die Höhen der auf verschiedene Temperaturen gebrachten Quecksilbersäulen mass, welche sämmtlich einer unveränderlich auf 0° C. erhaltenen Quecksilbersäule das Gleichgewicht hielten. Das Volumen des Quecksilbers bei 0° C. gleich 1 gesetzt, ergab sich dasselbe für folgende Temperaturen, welche nicht mit dem Quecksilberthermometer, sondern mit dem von letzterem in seinen Angaben in höheren Temperaturen etwas abweichenden Luftthermometer *) gemessen sind:

bei 50° . . 1,009013	bei 200° . . 1,036811	bei 300° . . 1,055973
„ 100 . . 1,018153	„ 250 . . 1,046329	„ 350 . . 1,065743
„ 150 . . 1,027419		

Zwischen 0° und 100° C., nach dem Luftthermometer, ist die Ausdehnung des Quecksilbers nahezu gleichförmig, d. h. die Volumenzunahme nahezu der Temperaturerhöhung proportionirt. 1 Volumen Quecksilber bei 0° C. abgemessen, dehnt sich innerhalb des Temperaturintervalls von 0° bis 100° C. bei Erwärmung um t^0 nahezu um $t\,.\,0{,}00018153$ aus, V Volumina Quecksilber, bei 0° C. abgemessen, um $V(1+t.0{,}00018153)$. Die Zahl 0,00018153 wird der wahre durchschnittliche Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers zwischen 0° und 100° C. genannt. In höheren Temperaturen wächst das Volumen des Quecksilbers in stärkerem Grade, als die Temperatur; die Ausdehnung beträgt z. B. für die Erwärmung von 250° bis 300° C. weniger als für die gleichgrosse Temperaturzunahme von 300° auf 350° C.

Die für die Ausdehnung des Quecksilbers mitgetheilten Werthe stammen aus Beobachtungen von Regnault. Früher war die wahre Ausdehnung des Quecksilbers nach einem ähnlichen Verfahren, wie das von Regnault angewendete, aber mit etwas anderen Resultaten von Dulong

*) Darüber, dass die Angaben des Luftthermometers die Temperaturzunahmen richtiger bestimmen, vergl. S. 210.

und Petit gemessen worden. Die durchschnittliche Ausdehnung des Quecksilbers für 1° C. ist:

	innerhalb des Temperaturintervalls		
	von 0° bis 100°	von 0° bis 200°	von 0° bis 300°
nach Regnault	$\frac{1}{5509}$	$\frac{1}{5433}$	$\frac{1}{5360}$
nach Dulong und Petit .	$\frac{1}{5550}$	$\frac{1}{5425}$	$\frac{1}{5300}$

Die wahre Ausdehnung des Quecksilbers kommt in Betracht bei der Reduction der Barometerbeobachtungen. Barometerhöhen, welche bei verschiedenen Temperaturen des Quecksilbers gemessen wurden, sind an und für sich keine vergleichbaren Maasse des Luftdruckes, da das Quecksilber wegen der Ausdehnung durch die Wärme bei verschiedenen Temperaturen ungleiche Dichte hat (vergl. unter Gleichgewicht von Flüssigkeiten, S. 124). Man muss daher, um vergleichbare Zahlen zu gewinnen, die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Barometerhöhen, d. h. die in Theilen der Barometerscala ausgedrückten Volumina der drückenden Quecksilbersäule, auf gleiche Temperatur, gewöhnlich auf die von 0° C. reduciren. Ist z. B. die bei t^0 beobachtete Barometerhöhe $= b_t$, die auf 0° C. reducirte Barometerhöhe $= b_0$, und nimmt man, was für diesen Zweck hinlänglich genau ist, den wahren Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers für 1° C. = 0,00018 an, so ist:

$$b_0 = \frac{b_t}{1 + 0{,}00018 \, . \, t}, \text{ oder genähert: } b_0 \doteq b_t\,(1 - 0{,}00018 \, . \, t).$$

Man hat an dem beobachteten Barometerstande b_t demnach $0{,}00018 \, . \, t \, . \, b_t$ Scalentheile in Abzug zu bringen. Die folgende Tafel enthält den Werth dieser Correction in Millimetern innerhalb der gewöhnlich vorkommenden Grenzen des Barometerstandes und der Temperaturen für den Fall, dass die Barometerhöhe in Millimetern gemessen wurde:

	8°	10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°	26°	28°	30°
730mm	1,1	1,3	1,6	1,8	2,1	2,4	2,6	2,9	3,2	3,4	3,7	3,9
740	1,1	1,3	1,6	1,9	2,1	2,4	2,7	2,9	3,2	3,5	3,7	4,0
750	1,1	1,4	1,6	1,9	2,2	2,4	2,7	3,0	3,2	3,5	3,8	4,1
760	1,1	1,4	1,6	1,9	2,2	2,5	2,7	3,0	3,3	3,6	3,8	4,1

Die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers ist diejenige, welche es in Gefässen (z. B. von Glas) zeigt, deren Capacität durch Erwärmen grösser wird. Gesetzt, es sei für einen thermometerartigen Apparat bekannt, wie viel Raumtheile der Scala das Gefäss sammt der Röhre bis zum Nullpunkte der Scala fasst, und es sei, nach vorsichtigem Füllen des Apparates mit reinem Quecksilber, so dass alle Luft zwischen Quecksilber

und Glas entfernt wurde, beobachtet, dass dieselbe Menge Quecksilber bei 0° C. 2028,51, bei 100° C. 2059,85 Scalentheile erfüllte, so ist das Verhältniss beider Volumina:

$$\frac{2059,85}{2028,51} = 1,01545;$$

die scheinbare Ausdehnung der bei 0° C. die Volumeneinheit erfüllenden Menge Quecksilber beim Erwärmen auf 100° C. = 0,01545, die scheinbare Ausdehnung beim Erwärmen um je 1° C. = 0,0001545.

Die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glas, die man für 1° C. im Allgemeinen = 0,000154 setzen kann, kommt z. B. bei der Correction für den S. 193 erwähnten Fall zur Anwendung, dass ein Stück des Quecksilberfadens in einer Thermometerröhre nicht dieselbe Temperatur hat, wie das Quecksilber in dem Gefässe. Der hieraus entspringende Fehler in der unmittelbaren Temperaturangabe des Thermometers lässt sich in folgender Weise corrigiren. Gesetzt, ein durch einen Kork bei 10° seiner Scala hindurchgehendes Thermometer tauche unterhalb des Korkes in siedende Flüssigkeit und in die Dämpfe derselben, oberhalb rage es in kühlere Luft, deren Temperatur (nach Angabe eines zweiten Thermometers) durchschnittlich zu 40° C. angenommen werden kann, und das Thermometer zeige unmittelbar 250° C., so hat ein Quecksilberfaden von 250 — 10 = 240° Länge die um 250 — 40 = 210° C. niedrigere Temperatur, als das Quecksilber im Gefässe, und dieser Faden würde sich, wenn auch noch auf 250° C. erhitzt, um 240 . 210 . 0,000154° ausdehnen, d. h. um 7,8° C. Die corrigirte Temperaturangabe ist dann 250 + 7,8 = 257,8° C. Allgemein ist, wenn das Thermometer unmittelbar T^0 zeigt und ein Quecksilberfaden von n Graden Länge die niedrigere Temperatur t^0 hat, die der unmittelbaren Temperaturangabe zuzufügende Correction $= n\,(T - t)\;0,000154$. In Glassorten von verschiedener Ausdehnung ist natürlich auch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers verschieden, doch kommen diese Verschiedenheiten in dem hier besprochenen Falle nicht in Betracht. — Die Correction für Angaben höherer Temperatur, welche hier erläutert wurde, wird, ausser bei genaueren physikalischen Untersuchungen, meistens vernachlässigt, obgleich sie, wie das angeführte Beispiel zeigt, erheblich sein kann.

Die Bestimmung der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers in Glasgefässen giebt ein Mittel, die Ausdehnung des Glases festzustellen, da die wahre Ausdehnung des Quecksilbers bekannt ist. Das scheinbare Volumen des Quecksilbers bei 100° C. (V_1), berichtigt für die Ausdehnung (δ) des Glases (vergl. S. 197), ist gleich dem Volumen des Quecksilbers bei 0° C. (V), vermehrt um die wahre Ausdehnung (D) des Quecksilbers zwischen 0° und 100° C., also:

$$V_1\,(1 + \delta) = V\,(1 + D)$$

oder:

$$\delta = \frac{V}{V_1}\,(1 + D) - 1.$$

In dem S. 201 erwähnten Falle wurde das Volumen des Quecksilbers bei 0° C. = 2028,51 Scalentheile, bei 100° C. = 2059,85 Scalentheile gefunden, die wahre Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0° und 100° C. ist = 0,018153, daher die Glasausdehnung zwischen 0° und 100° C.:

$$\delta = \frac{2028{,}51}{2059{,}85}\,(1{,}018153) - 1 = 0{,}002663.$$

Die Ausdehnung vieler tropfbaren Flüssigkeiten ist in der Art festgestellt worden, dass man sie in thermometerähnliche Apparate füllte, für welche die Ausdehnung des Glases bestimmt war, und nun die Raumerfüllungen bei verschiedenen Temperaturen ermittelte. Die unmittelbaren Ablesungen der Volumina V für 0° C. und V_1 für t^0 geben nur die scheinbare Ausdehnung für die Erwärmung von 0° auf t^0, die Vergleichung der für die Glasausdehnung (für 1° C. = δ) corrigirten Volumina V und $V_1\,(1 + t\,.\,\delta)$ giebt die wahre Ausdehnung.

Auch durch Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit, lässt sich das Verhältniss der Volumina bei verschiedenen Temperaturen für dasselbe Gewicht einer Flüssigkeit und somit die Ausdehnung derselben ableiten.

Nach dem ersteren Verfahren hat Pierre z. B. die Volumina solcher Mengen Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Essigäther, welche bei 0° C. 1 Volumen erfüllen, für verschiedene Temperaturen gefunden, wie folgt:

	Alkohol.	Schwefelkohlenstoff.	Essigäther.		Alkohol.	Schwefelkohlenstoff.	Essigäther.
— 30°	0,9701	0,9665	0,9649	+ 30°	1,0331	1,0359	1,0405
— 20	0,9797	0,9776	0,9760	40	1,0448	1,0490	1,0552
— 10	0,9897	0,9887	0,9877	50	1,0570	—	1,0705
0	1,0000	1,0000	1,0000	60	1,0695	—	1,0865
+ 10	1,0107	1,0115	1,0129	70	1,0825	—	1,1031
+ 20	1,0217	1,0235	1,0264				

Für sehr viele Flüssigkeiten, namentlich für die Temperaturen zwischen 0° C. und den Siedepunkten derselben, haben verschiedene Forscher die Ausdehnung ermittelt.

Wenn die Ausdehnung einer Flüssigkeit als gleichmässig, d. h. die Volumenzunahme der Temperatursteigerung proportional angesehen werden kann, lässt sich, das Volumen bei 0° C. = 1 gesetzt, das Volumen V bei t^0 ausdrücken durch eine Formel

$$V = 1 + A\,.\,t,$$

wo A eine experimentell zu bestimmende Zahl bedeutet. So ist das Vo-

lumen des Quecksilbers bei t^0, innerhalb der Grenzen 0° bis 100° C., fast genau ausgedrückt durch

$$V = 1 + 0{,}00018153 \, . \, t.$$

In der Regel zeigt sich aber für weiteren Umfang der Temperaturen, dass jene Proportionalität nicht in aller Strenge stattfindet, wie z. B. für das Quecksilber hierauf schon S. 199 aufmerksam gemacht wurde. Es hat sich ergeben, dass in solchen Fällen sich das vergrösserte Volumen für t^0 (das bei 0° C. immer = 1 gesetzt) ausdrücken lässt durch eine Formel:

$$V = 1 + A \, . \, t + B \, . \, t^2,$$

wo A und B wieder aus den Beobachtungen abzuleiten sind. Die Volumina des Quecksilbers zwischen 0° und 350° C. (S. 199) sind z. B. sehr genau ausgedrückt durch die Formel:

$$V = 1 + 0{,}000179007 \, . \, t + 0{,}0000000252316 \, . \, t^2.$$

In anderen Fällen bedarf es einer noch weiter gehenden Formel:

$$V = 1 + At + Bt^2 + Ct^3,$$

wie z. B. die S. 202 angeführten Volumina, welche dem Alkohol oder dem Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen zukommen, ausgedrückt sind durch die Formeln:

für den Alkohol:

$$V = 1 + 0{,}0010486 \, . \, t + 0{,}0000017151 \, . \, t^2 + 0{,}000000001345 \, . \, t^3,$$

für den Schwefelkohlenstoff:

$$V = 1 + 0{,}0011398 \, . \, t + 0{,}0000013707 \, . \, t^2 + 0{,}000000019123 \, . \, t^3.$$

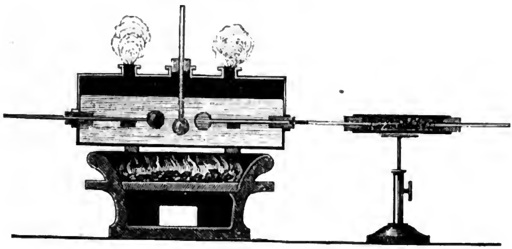
Solche Formeln fassen die Resultate von Untersuchungen verhältnissmässig kurz zusammen und gestatten für jede Temperatur innerhalb der Grenzen, für welche Versuche angestellt wurden (und nur innerhalb dieser Grenzen sind die Formeln streng genommen gültig), das zugehörige Volumen genau anzugeben. Ohne einen grossen Fehler befürchten zu müssen, kann man die Formeln selbst noch etwas über jene Grenzen hinaus, in vielen Fällen z. B. zur Berechnung des Volumens der Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkte, anwenden.

Von sehr grosser Wichtigkeit ist die Kenntniss der Ausdehnung des Wassers, sowohl wegen der umfassenden Rolle dieses Körpers im Haushalte der Natur, als wegen seiner Eigenschaft, seine grösste Dichte nicht beim Erstarrungspunkt (0° C.), sondern 4° oberhalb desselben zu besitzen. — Die folgende Tabelle enthält die Resultate der von Kopp zwischen 0° und 100° C. angestellten Beobachtungen, nämlich Volumen und Dichte des Wassers, wobei in der 2ten und 3ten Columne der Betrag dieser Grössen bei 0°, in der 4ten und 5ten Columne der Betrag bei 4° als Einheit genommen ist. Für die bei Versuchen häufiger vorkommenden Temperaturen (0° bis 30°) sind die Werthe des Volumens und der Dichte des Wassers von Grad zu Grad, für höhere Temperaturen sind dieselben nur von 5 zu 5 Grad angegeben.

Temperatur.	Volumen des Wassers (bei 0° = 1)	Dichte des Wassers (bei 0° = 1)	Volumen des Wassers (bei 4° = 1)	Dichte des Wassers (bei 4° = 1)
0°	1,00000	1,000000	1,00012	0,999877
1	0,99995	1,000053	1,00007	0,999930
2	0,99991	1,000092	1,00003	0,999969
3	0,99989	1,000115	1,00001	0,999992
4	0,99988	1,000123	1,00000	1,000000
5	0,99988	1,000117	1,00001	0,999994
6	0,99990	1,000097	1,00003	0,999973
7	0,99994	1,000062	1,00006	0,999939
8	0,99999	1,000014	1,00011	0,999890
9	1,00005	0,999952	1,00017	0,999829
10	1,00012	0,999876	1,00025	0,999753
11	1,00021	0,999785	1,00034	0,999664
12	1,00031	0,999686	1,00044	0,999562
13	1,00043	0,999572	1,00055	0,999449
14	1,00056	0,999445	1,00068	0,999322
15	1,00070	0,999306	1,00082	0,999183
16	1,00085	0,999155	1,00097	0,999032
17	1,00101	0,998992	1,00113	0,998869
18	1,00118	0,998817	1,00131	0,998695
19	1,00137	0,998631	1,00149	0,998509
20	1,00157	0,998435	1,00169	0,998312
21	1,00178	0,998228	1,00190	0,998104
22	1,00200	0,998010	1,00212	0,997886
23	1,00223	0,997780	1,00235	0,997657
24	1,00247	0,997541	1,00259	0,997419
25	1,00271	0,997293	1,00284	0,997170
26	1,00295	0,997035	1,00310	0,996912
27	1,00319	0,996767	1,00337	0,996644
28	1,00347	0,996489	1,00365	0,996367
29	1,00376	9,996202	1,00393	0,996082
30	1,00406	0,996908	1,00423	0,995787
35	1,00570			
40	1,00753			
45	1,00954			
50	1,01177			
55	1,01410			
60	1,01659			
65	1,01930			
70	1,02225			
75	1,02541			
80	1,02858			
85	1,03189			
90	1,03540			
95	1,03909			
100	104,299			

Die Ausdehnung der Gase durch die Wärme ist auf zwei verschiedene Arten gemessen worden. Gay-Lussac wandte Glasröhren von 30 bis 40 Centimeter Länge und 1 bis 1,5 Millimeter Weite an, an deren einem Ende Kugeln von etwa 1 Centimeter Durchmesser angeblasen waren. Die Röhren waren graduirt und der Raumgehalt der Kugeln im Verhältniss zu dem der Röhrenabtheilungen ausgemittelt. Wird ein solcher Apparat von aller Feuchtigkeit befreit, mit vollkommen trockenem Gase gefüllt, und dieses durch einen Quecksilbertropfen gegen die äussere Luft abgesperrt, so repräsentirt derselbe ein Gasthermometer. Um die Ausdehnung des Gases zu messen, wird das damit gefüllte Glasrohr in ein Gefäss mit Wasser in der in folgender Figur dargestellten Weise eingeschoben. Das

Fig. 255.



Wasser kann auf verschiedene Temperaturen gebracht werden und die abgelesenen Gasvolumina bedürfen der Verbesserung wegen der Glasausdehnung und wegen etwaiger Aenderung des Barometerstandes während des Versuches.

Die zweite Methode, die Ausdehnung der Gase zu messen, gründet sich auf den für jeden gasförmigen Körper wenigstens innerhalb gewisser Grenzen richtigen Erfahrungssatz, dass Gase dem Mariotte'schen Gesetze bei jeder Temperatur gehorchen, wenn diese nach einer Zusammendrückung oder Ausdehnung dieselbe ist, als vorher (vergl. S. 164). Aus diesem Satze fliesst nämlich die Folge, dass ein Gas, welches während der Erwärmung verhindert wird, sich auszudehnen, seine Spannkraft in eben demselben Verhältnisse vermehrt, in welchem es bei freier Ausdehnung unter einem sich gleich bleibenden Drucke, z. B. bei der Ausdehnung im freien Luftraume, sein Volumen vermehrt haben würde. Es sei α der Ausdehnungscoefficient eines Gases, so wird 1 Cubikcentimeter desselben, bei 0^0 C. und b^{mm} Druck gemessen, durch Erwärmen auf t^0 oder T^0 sich verwandeln in $1 + \alpha t$ oder in $1 + \alpha T$ Cubikcentimeter. Angenommen, T sei die höhere Temperatur und es solle das Volumen $1 + \alpha T$ durch verstärkten Druck und ohne Aenderung der Temperatur T in den Raum $1 + \alpha t$ zurückgedrängt werden, so ist dazu ein Druck von p^{mm} erforderlich, welcher nach dem Mariotte'schen Gesetze aus folgender Gleichung gefunden wird:

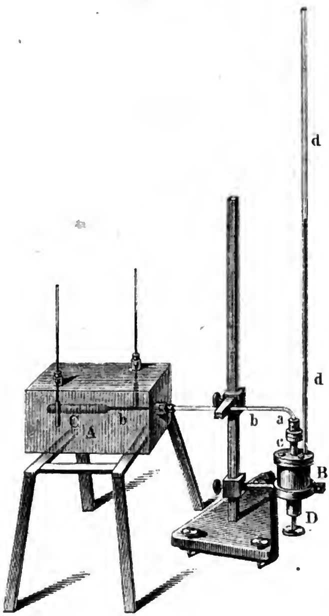
$$\frac{p}{b} = \frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha t}.$$

Das Volumen $1 + \alpha t$ muss aber offenbar dieselbe Spannung gewinnen, wenn es, von Anfang an verhindert sich auszudehnen, von t^0 auf T^0 erwärmt wird. Gerade dies ist der eben behauptete Satz. Löst man die vorhergehende Gleichung in Beziehung auf α auf, so ergiebt sich:

$$\alpha = \frac{p - b}{b\,T - p\,t}.$$

Der Coefficient α kann also bestimmt werden, wenn man im Besitz der Mittel ist, die Druckkräfte p und b, sowie die Temperaturen T und t zu messen. Zu diesem Zwecke dient der Apparat Fig. 256. Das cylindrische Glasgefäss C von einigen Cubikcentimetern Gehalt setzt sich in dem feinen Capillarrohre $b\,b$ fort; und dieses wird, nachdem Gefäss und Rohr mit trockenem Gase gefüllt und in das Wasserbad A eingelassen sind, bei a mittelst einer Schraube luftdicht mit einem weiteren Glasrohre c verbunden, welches, ebenso wie das längere, oben offene Rohr dd, durch den Deckel des eisernen Cylinders B in das in diesem enthaltene Quecksilber hinabreicht. Der Cylinder B hat einen beweglichen Boden, welcher mittelst der Schraube D gehoben und gesenkt werden kann. Man vermag dadurch den Quecksilberstand so zu reguliren, dass der Scheitel des Meniskus im Rohre c sowohl beim Beginne des Versuches als auch während der Erwärmung des Wasserbades A immer genau in der Höhe einer auf c angebrachten Marke erhalten wird. Somit behält das Gas bei steigender Temperatur, abgesehen von der Ausdehnung des Glases durch Wärme und Druck, das nämliche Volumen bei, der steigende Druck aber wird durch die im Rohre dd sich erhebende Quecksilbersäule gemessen. Gesetzt, der Barometerstand war am Anfange des Versuches bei der Temperatur t des Gases gleich b und das Quecksilber stand im Rohre d um h Millimeter höher

Fig. 256.



als in c, es war ferner am Ende des Versuches, wo das Gas auf die Temperatur t' gebracht war, der Barometerstand b' der Unterschied der beiden Quecksilberniveaus h', so hat man, wenn α den Ausdehnungscoefficienten des Gases bezeichnet, die Gleichung:

$$\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} = \frac{b + h}{b' + h'},$$

woraus der Ausdehnungscoefficient α berechnet wird.

Die Ausdehnungscoefficienten der verschiedenen Gase weichen so wenig von einander ab, dass man sie in der That früher als gleich ansah, wenigstens zwischen den Temperaturen von 0° und 100° C. Neuere Versuche haben jedoch etwas verschiedene Werthe ergeben, welche in der folgenden Tabelle enthalten sind:

	Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 100° C.	
	bei constantem Volumen	bei constantem Druck
Wasserstoffgas	0,3667	0,3661
Atmosphärische Luft	0,3665	0,3670
Stickstoffgas	0,3668	—
Kohlenoxydgas	0,3667	0,3669
Kohlensäure	0,3688	0,3710
Stickoxydulgas	0,3676	0,3719
Schwefelige Säure	0,3845	0,3903
Cyangas	0,3829	0,3877

Es ist nicht zu verkennen, dass diejenigen Gase, welche durch Druck oder Abkühlung am leichtesten in den tropfbarflüssigen Zustand übergeführt werden können (vergl. S. 170), die stärkste Ausdehnung zeigen. Allein bei allen Versuchen, welche zu den obigen Werthen geführt haben, waren die Gase in Glasgefässen enthalten, deren Wände von allen Luftarten eine gewisse Menge an ihrer Oberfläche verdichten, am meisten von solchen, welche der Grenze zwischen dem gasförmigen und tropfbarflüssigen Aggregatzustande nahestehen. Da nun bei Erhöhung der Temperatur sich ein Theil der auf den Wänden verdichteten Gasschicht ablöst und in den elastisch flüssigen Zustand zurückkehrt, so ist es nicht unmöglich, dass die Verschiedenheiten obiger Ausdehnungscoefficienten auf diesem Umstande beruhen. Auch die Thatsache, dass bei constantem Drucke etwas grössere Werthe gefunden wurden, als bei constantem Volumen, dass ferner der Ausdehnungscoefficient der Luft, der Kohlensäure etc. mit zunehmender Dichte der Gase grösser gefunden wird, möchte hierin ihre Erklärung finden. So sind z. B. die folgenden Ausdehnungscoefficienten gefunden worden:

Druck.	Luft.	Druck.	Kohlensäure.
110mm	0,3648	758,5mm	0,36856
3656	0,3709	3589,0	0,38598

Die Unterschiede in der Grösse der Ausdehnungscoefficienten für Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, sowie ihre Abhängigkeit vom

Drucke sind jedenfalls innerhalb der Grenzen derjenigen Pressungen, welche bei Gasuntersuchungen gewöhnlich vorkommen, unerheblich und können, was auch ihre Ursache sein mag, unbeachtet bleiben. Von 0° bis 100° C. schreitet die Ausdehnung dieser Gase ganz gleichmässig mit den durch das Quecksilberthermometer gemessenen Temperaturen vor, so dass die Zunahme des Volumens für jeden Temperaturgrad 0,003665 $= \frac{1}{273}$ des Raumgehaltes bei 0° C. ist. Nähme man den Ausdehnungscoefficienten zwischen 0° und 100° C. = 0,3666 ... an, so könnte derselbe durch den Bruch $\frac{11}{30}$ ausgedrückt werden. 273 Raumtheile Luft bei 0° C. abgemessen, dann bis zu t^0 erwärmt, werden, wenn die Spannung unverändert bleibt, zu $273 + t$ Raumtheilen. Daher findet man aus einem bei t^0 abgemessenen Luftvolumen V den Raum, welchen dasselbe bei unveränderter Spannung und 0° C. einnehmen würde, durch die Gleichung:

$$V_0 = V \frac{273}{273 + t}.$$

Um verschiedene Gasmessungen vergleichbar zu machen, müssen dieselben nicht nur auf gleiche Temperatur, sondern auch auf gleichen Druck reducirt werden. Gewöhnlich wählt man dazu die Temperatur von 0° C. und den Normaldruck von 760 Millimeter Quecksilberhöhe. Ist das Volumen einer unter dem Drucke p abgemessenen Gasmasse $= V'$, so wird dieselbe Gasmasse bei dem Drucke von 760^{mm} ein Volumen

$$V = V' \frac{p}{760}$$

einnehmen. Wenn man beide Reductionen, diejenige wegen der Temperatur und die wegen des Druckes, vereinigt anwendet, so erhält man als allgemeinen Ausdruck für das reducirte Volumen:

$$V_0 = V' \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{273 + t}.$$

Gesetzt, es sei ein Volumen trockener atmosphärischer Luft von 512 Cubikcentimeter bei 12° C. Temperatur und 745 Millimeter Druck abgemessen worden, so würde dieselbe Luftmenge bei 0° C. und 760^{mm} Druck einen Raum:

$$V_0 = 512 \cdot \frac{745}{760} \cdot \frac{273}{285} = 480{,}76$$

Cubikcentimeter eingenommen haben.

Auf die Temperatur 0° C. und den Druck von 760^{mm} beziehen sich auch die folgenden Angaben der Gewichte von 1 Cubikcentimeter trockenen Gases:

Gase.	Gewicht von 1 Cubikcentimeter in Milligr.	Logarithmen.
Atmosphärische Luft . . .	1,293187	0,1116613
Stickstoffgas	1,256167	0,0990474
Sauerstoffgas	1,429802	0,1552759
Wasserstoffgas	0,089578	0,9522014 — 2
Kohlensäure	1,977414	0,2960976
Wasserdampf	0,804479	0,9055148 — 1
Chlor	3,1702	0,50109
Bromdampf	7,0060	0,84547
Joddampf	11,3036	1,05322
Cyan	2,3540	0,37181
Stickoxydul	1,9841	0,29756
Stickoxyd	1,3502	0,13040
Kohlenoxyd	1,2595	0,10020
Oelbildendes Gas	1,2653	0,10219
Salzsäuregas	1,6296	0,21208
Schwefelwasserstoffgas . . .	1,5301	0,18472

Das Gewicht eines Cubikcentimeters atmosphärischer Luft bei t^0 und p Millimeter Druck ist hiernach gleich: $1,293 \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{273 + t}$ Milligr. Gesetzt, man habe 512 Cubikcentimeter Luft bei 12° C. und 745 Millimeter Druck abgemessen, so ist das Gewicht dieser Gasmasse gleich:

$$512 \,.\, 1,293 \cdot \frac{745}{760} \cdot \frac{273}{285} = 621,7 \text{ Milligr.}$$

Eine Tabelle, welche das Gewicht von 1 Cubikcentimeter Luft bei 760^{mm} Druck und bei verschiedenen Temperaturen angiebt, findet man in dem Abschnitte über specifisches Gewicht.

Wenn man die Erfahrungen überblickt, welche hier über die Ausdehnung der Körper durch die Wärme mitgetheilt worden sind, wonach die Ausdehnung bei den starren Körpern am geringsten ist, aber in der Nähe ihres Schmelzpunktes, sowie bei tropfbarflüssigen Körpern in der Nähe des Siedepunktes, bemerkbar stärker wird, wonach sie endlich bei den Gasen nicht nur überhaupt am beträchlichsten, sondern auch bei denjenigen Luftarten, welche den Gaszustand am vollkommensten repräsentiren, sehr nahe von gleichem Betrage ist, so kann man mit dem höchsten Grade von Wahrscheinlichkeit schliessen, dass nur bei diesen Gasen die Volumenvergrösserung der zugeführten Wärme proportional erfolgt, während bei den starren und tropfbarflüssigen Körpern die aufgenommene Wärmemenge sich theilweise in der Aufhebung einer Gegenkraft, der Cohäsion, erschöpft. Obgleich sonach vollkommen trockene Luft als thermometrische Substanz am geeignetsten sein würde, so steht doch ihrer Anwendung in den meisten Fällen im Wege, dass Temperaturbestimmungen mittelst des Luftthermometers jedesmal die Anstellung eines umständ-

lichen Versuches nöthig machen. Es ist daher für die gewöhnlichen Temperaturbestimmungen das Quecksilberthermometer um so mehr vorzuziehen, als dasselbe für die Temperaturen zwischen — 36° und + 100° C. mit dem Luftthermometer ohnehin gleichen Schritt hält, wie dies eine sorgfältige, von mehren Forschern angestellte Vergleichung gelehrt hat. Für höhere Temperaturen dagegen sind merkliche Unterschiede im Gange beider Instrumente gefunden worden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Luftthermometer:

— 36°	0°	100°	129,9°	148,7°	197,0°	245,0°	292,7°	350°

Quecksilberthermometer:

— 36°	0°	100°	130°	150°	200°	250°	300°	360°

Die mit dem Luftthermometer bestimmten Temperaturen nennen manche Physiker *wahre* Temperaturen.

Ein Thermometer mit einer anderen Flüssigkeit, z. B. mit Alkohol gefüllt, würde in den Temperaturen über 0° C. und selbst schon unterhalb 100° C., beträchtlichere Abweichungen von dem Luftthermometer zeigen. Auch gilt die obige Vergleichung nur für die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase. Wenn man die wahre Ausdehnung des Quecksilbers (vergl. oben S. 199) zu Grunde legt, so entsprechen sich folgende Temperaturen:

Luft .... 0°	50°	100°	130°	150°	200°	250°	300°	350°
Quecksilber 0°	49,6°	100°	130,5°	151,0°	202,8°	255,2°	308,3°	362,2°

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Punkte 0° und 100° C. der Scala bei beiden Substanzen unter gleichen Umständen bestimmt sind (vergl. S. 189), daher diese nothwendig zusammentreffen. Verfährt man ebenso bei Thermometern aus starren Substanzen (Metallthermometern), so treten in höheren Temperaturen ebenfalls merkliche Unterschiede hervor, welche nach dem oben Angeführten unter allen Umständen in einem Vorauseilen der Metallthermometer bestehen müssen. Hat man den Eis- und Siedepunkt bei Thermometern aus Eisen, Glas, Kupfer und Platin auf die gewöhnliche Art festgelegt, so geben diese verschiedenen Thermometer, nach *Dulong*, bei 300° C. wahrer Temperatur die folgenden scheinbaren Anzeigen:

Luft	Platin	Kupfer	Glas	Eisen
300°	312°	329°	353°	373°

Hieraus ergiebt sich schon, dass man für die Messung höherer Hitzgrade sich nur der Ausdehnung der Luft mit einiger Sicherheit bedienen kann. Die Instrumente, welche zur Bestimmung der Temperaturen von + 350° bis zu 1800° C. etwa gedient haben oder noch gebraucht werden, führen den Namen *Pyrometer*. Sie bieten sämmtlich eine bei Weitem geringere Genauigkeit, als man sie bei thermometrischen Be-

stimmungen in niederer Temperatur erreicht. Zu wissenschaftlichen Zwecken kann wohl nur das von **Pouillet** angegebene Luftpyrometer dienen. Dasselbe hat Aehnlichkeit mit dem in Fig. 256 abgebildeten Apparat zur Messung der Ausdehnung der Luft, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass der Luft gestattet wird, sich in einem mit Theilung versehenen Rohre auszudehnen, während der Druck durch Zugiessen oder Ablassen von Quecksilber in einem communicirenden Rohre immer gleich der atmosphärischen Spannung erhalten wird. Der Theil des Apparates, welcher der Hitze ausgesetzt wird, entsprechend dem Glasgefässe *C* in Fig. 256, besteht, für Temperaturen über der Glühhitze wenigstens, aus Platin. Die Eigenschaft dieser Substanz, in niederen Temperaturen Gas in beträchtlicher Menge an ihrer Oberfläche zu verdichten, beeinträchtigt jedoch die Genauigkeit der pyrometrischen Bestimmungen.

Specifische Elasticität und Diffusion der Gase. — Die Zunahme der Spannkraft eines gasförmigen Körpers, welcher bei constant erhaltenem Volumen erwärmt wird, beweist, dass durch die Temperaturerhöhung die gegenseitige Abstossung der Gastheile sich vermehrt. Gerade diese Zunahme der Abstossung ist die Ursache der Ausdehnung und erhält sich auch in dem ausgedehnten Gase. Hat man z. B. Luft von 0° bis zu 273°C. erwärmt, so verdoppelt sich bei constantem Volumen ihre Spannkraft. Unter constantem Druck aber wird ihr Umfang verdoppelt. Die erwärmten Gastheile zeigen also in beiden Dichtigkeitszuständen genau gleiche, nämlich die doppelte gegenseitige Abstossung. Diesen Druck, welchen die Gastheile ganz unabhängig von dem zufälligen Verdichtungsgrade gegen einander äussern, nennt man ihre **specifische Elasticität**. Dieselbe wächst bei steigender Temperatur. Verschiedenartige Gase besitzen schon bei gleicher Temperatur ungleiche specifische Elasticitäten, weil sie unter gleichem Drucke nicht einerlei Dichtigkeit besitzen und bei gleicher Dichtigkeit einen ungleichen Druck auf die Gefässwände äussern. Wasserstoff z. B., auf die Dichtigkeit der Luft gebracht, gewinnt eine Spannkraft, welche diejenige der Luft 14mal übertrifft; die Abstossungskraft seiner Theile ist folglich 14mal grösser, als die der Lufttheile. Die specifischen Elasticitäten verschiedener Gase verhalten sich überhaupt umgekehrt wie ihre Dichtigkeiten unter gleichem äusseren Drucke.

Diese Ungleichheit der Abstossungskraft zwischen den kleinsten Theilchen hat zur Folge, dass verschiedene Gase, wenn die mit ihnen erfüllten Räume in Verbindung gesetzt werden, sich vollständig mit einander mischen, so dass nach kürzerer oder längerer Zeit jedes einzelne Gas im ganzen Raume gleichmässig verbreitet ist. Diese gegenseitige Durchdringung oder **Diffusion** findet auch dann statt, wenn weder ein Spannungsüberschuss auf Seiten eines Gases vorhanden war, noch die Theilchen der Gase die mindeste chemische Action gegen einander

äussern. Tropfbare Flüssigkeiten würden sich in solchem Falle nicht mischen, Oel bleibt unvermischt auf Wasser schwimmen. Wird aber ein Ballon mit Wasserstoffgas oberhalb eines mit Kohlensäure gefüllten Ballons angebracht und durch vorsichtiges Oeffnen eines Hahnes die Verbindung ohne jede Erschütterung hergestellt, so dringt dennoch das Wasserstoffgas allmälig in die Zwischenräume der Kohlensäure ein und nöthigt dieses 22mal schwerere Gas aufwärts zu steigen. Hier ist allein die grössere specifische Expansivkraft der Wasserstofftheilchen die bewegende Ursache; die Mischung würde bei weitem rascher erfolgen, wenn die Kohlensäure im oberen Ballon sich befunden hätte, da ihre grössere Dichtigkeit die Bewegung befördern würde; allein wie langsam auch die Durchdringung im erstbeschriebenen Falle fortschreiten mag, sie dauert fort bis zur völlig gleichmässigen Verbreitung beider Gase im ganzen Raume.

Wird ein Gas, dessen Volumen V und dessen Spannung p ist, mit einem anderen Gase von dem Volumen v' und der Spannung p' zusammengebracht in einem Raume V, welcher kein anderes Gas enthält, so wird, nachdem die Diffusion beendigt ist, eine resultirende Spannung

$$P = \frac{vp + v'p'}{V}$$

vorhanden sein, indem jedes Gas sich so ausgebreitet hat, als wenn das andere nicht vorhanden wäre; daher der Ausdruck des Diffusionsgesetzes: Ein Gas verhält sich gegen das andere, wie ein leerer Raum.

Absorption der Gase durch starre Substanzen und Diffusion absorbirter Gase. — Die Oberflächen starrer Körper äussern gegen die Theilchen der Gase, welche mit denselben in Berührung stehen, eine Anziehung, welche ihre Expansivkraft in gewissem Grade zu bewältigen vermag, so dass die starre Oberfläche sich mit einer mehr oder minder dichten Schicht *verdichteten* Gases überzieht. Wenn starre Körper in Pulverform, also im Verhältniss zu ihrer Masse von ungemein vergrösserter Oberfläche, in einen gaserfüllten, etwa durch Quecksilber abgesperrten Raum eingeführt werden, so verräth die starke Volumenverminderung, dass beträchtliche Mengen des Gases von der porösen Masse aufgenommen oder absorbirt werden.

Obgleich hier nur von solchen Absorptionen die Rede ist, welche nicht zu chemischen Verbindungen zwischen der starren Substanz und dem Gase führen (wie dies z. B. bei der Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor der Fall ist), so trägt doch die Anziehung, welche die Gasverdichtung bewirkt, immerhin einen chemischen Charakter, insofern die Menge des absorbirten Gases keineswegs allein von der physikalischen Beschaffenheit der starren Substanz, der Rauhigkeit oder Glätte der Oberfläche, der Feinheit der Zertheilung, sondern auch von der chemischen Natur, der starren Substanz sowohl, als des Gases abhän-

gig ist. So werden z. B. von 1 Vol. Buchsbaumkohle bei 11° bis 13°C. Temperatur und 724mm Druck die folgenden Gasmengen absorbirt:

Ammoniakgas	90	Vol.
Salzsaures Gas	85	„
Schwefligsaures Gas	65	„
Schwefelwasserstoffgas	55	„
Stickoxydulgas	40	„
Kohlensäuregas	35	„
Kohlenoxydgas	9,4	„
Sauerstoffgas	9,2	„
Stickgas	7,5	„
Wasserstoffgas	1,75	„

Bei Anwendung anderer poröser Substanzen ändern sich diese Verhältnisse; so absorbiren z. B. bei 15°C. und 730mm Druck Meerschaum, Gyps und Seide die folgenden Mengen:

	Meerschaum.	Gyps.	Seide.
Ammoniakgas	15,0 Vol.	—	78,1 Vol.
Stickoxydulgas	3,75 „	—	—
Kohlensäuregas	5,26 „	0,43 Vol.	1,1 „
Kohlenoxydgas	1,17 „	—	0,3 „
Sauerstoffgas	1,49 „	0,58 „	0,44 „
Stickgas	1,60 „	0,53 „	0,13 „
Wasserstoffgas	0,44 „	0,50 „	0,3 „

Auch fein zertheilte Metalle, z. B. Blei und Eisen, aus den pulverförmigen Oxyden durch Wasserstoff reducirt, absorbiren Gase in grosser Menge. Platinmohr (aus Platinchlorürlösung durch Weingeist niedergeschlagenes Platinpulver) absorbirt, nach Döbereiner, das 250fache seines Volumens Sauerstoff und wird in Folge der dabei frei werdenden Wärme zum Glühen erhitzt (vergl. unten specifische Wärme der Gase). Obgleich Platinschwamm und, nach Faraday, selbst blanke Platinflächen ebenfalls das Vermögen haben, die Verbindung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser einzuleiten, so verdichten sie doch weit geringere Mengen der Gase.

Im Allgemeinen werden, wie aus obigen Resultaten hervorgeht, die Gase von grösserer specifischer Expansivkraft in geringerer Menge verschluckt. Damit steht in Verbindung, dass um so weniger von einem Gase absorbirt wird, je höher seine Temperatur ist. Es giebt auch in der That kein wirksameres Mittel, eine starre Substanz von anhängendem Gase zu befreien, als sie der Glühhitze auszusetzen. Freilich ist es ungewiss, ob man durch dieses Mittel alles verdichtete Gas von der Oberfläche starrer Substanzen ablösen könne, und jedenfalls ist die Zeit ein wesentlicher Factor, indem die Gastheilchen, welche in die verborgeneren Porencanäle eingedrungen sind, nur allmälig wieder aus densel-

ben heraustreten. Sicher ist, dass Kohle und andere poröse Substanzen ihr volles Absorptionsvermögen nur nach vorgängigem Glühen im luftleeren Raume äussern. — Bei dem Auskochen der Barometer wird nicht nur das Quecksilber, sondern auch die innere Glaswand von der fest adhärirenden Luft- und Wasserdampfschicht befreit.

Der Druck, unter welchem ein Gas steht, ist von wesentlichem Einfluss auf die Grösse der Absorption; indessen steigt die durch starre Substanzen absorbirte Gasmenge nicht in eben so starkem Verhältniss als der Druck, während dieses Gesetz für die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten gilt (vergl. bei Verbindungen in veränderlichen Verhältnissen). Ein starrer Körper absorbirt bei geringerem Druck zwar dem Gewichte nach weniger, aber dem Volumen nach mehr Gas als bei höherem Drucke; daher man selbst durch fortgesetztes Auspumpen eine unter die Glocke der Luftpumpe gesetzte poröse Substanz niemals ganz von der eingesogenen Luft zu befreien vermag. Zuweilen werden mehrere Gase, gemeinschaftlich einem porösen Körper z. B. der Kohle dargeboten, in grösserer Menge absorbirt, als einzeln für sich. Die Gegenwart von Sauerstoffgas in der Kohle veranlasst eine reichlichere Absorption von Wasserstoffgas, die Gegenwart des letzteren steigert die Absorption des Stickstoffgases. Meist jedoch wird von der porösen Substanz von den einzelnen Bestandtheilen eines Gasgemenges nicht so viel absorbirt, als wenn dieselben bei gleicher Temperatur und Spannung allein vorhanden wären. Kohle, welche an freier Luft gelegen und durch Einsaugen von Sauerstoff und namentlich von Wasserdampf ihr Gewicht um 15 bis 20 Procent erhöht hat, absorbirt nur noch etwa 15 Volumina Kohlensäure, während sie frisch geglüht, 35 Volumina aufnimmt.

Es muss sonach von der Oberfläche eines starren Körpers, welcher sich n einem Gase durch Absorption gesättigt hat, und dann in einen mit anderem Gase gefüllten Raum gebracht wird, ein Theil des ersteren abdunsten und sich durch Diffusion im zweiten Gase verbreiten, während ein Theil des letzteren dagegen verschluckt wird, und dieser Austausch muss fortdauern, bis die auf der Oberfläche der starren Substanz verdichteten Gasmengen der Spannung der freien Antheile entsprechen.

Wählt man irgend eine poröse absorbirende Substanz als Scheidewand zwischen zwei begrenzten Räumen, deren einer mit einem Gase gefüllt, der andere leer ist, so geht der Process der Absorption auf der einen und der Abdunstung auf der anderen Seite so lange fort, bis das Gas in beiden Räumen gleiche Spannkraft angenommen hat. Enthalten die beiden Räume anfangs zwei verschiedene Gase, so wird zwar schliesslich die Spannung jedes einzelnen auf beiden Seiten der porösen Scheidewand auch gleich sein, aber die Zeit, in welcher verschiedene Gase zu diesem Gleichgewichtszustande gelangen, ist keineswegs gleich insofern die leichteren Gase, vermöge ihrer grösseren specifischen Expansivkraft sich vom porösen Körper aus rascher durch Diffusion verbreiten. Es vermehrt sich daher im Laufe des Versuches auf Seite des Gases von

geringerer specifischer Elasticität das Volumen oder die Spannung. — Hat man eine Anzahl Glasröhren mit verschiedenen Gasen gefüllt und einerseits durch Quecksilber abgesperrt, andererseits durch gleiche Pfröpfe von Gyps, Thon oder irgend einer anderen porösen Substanz, deren Absorptionsvermögen zu den angewendeten Gasen gering und nahe von gleicher Grösse ist, gegen den umgebenden freien Luftraum abgeschlossen, und erhält man die Spannung fortwährend der atmosphärischen gleich, so verhalten sich die Gasmengen, welche zum Austausch für 1 Vol. eingedrungener Luft durch den porösen Pfropf ausgetreten sind, wie die Quadratwurzeln aus den specifischen Elasticitäten, also umgekehrt, wie die Quadratwurzeln aus den specifischen Gewichten.

Dieses Gesetz kann zur annähernden Bestimmung des specifischen Gewichtes eines Gases dienen, wenn man sicher ist, dasselbe rein zu haben. Gesetzt, man habe 20 Cubikcentimeter Aethylgas einige Zeit in der angegebenen Weise in die Atmosphäre diffundiren lassen und finde am Schlusse des Versuchs das Volumen auf 29 Cubikcentimeter erhöht, worunter, zufolge eudiometrischer Analyse, 17 Cubikcentim. Aethylgas und 12 Cubikcentim. atmosphärische Luft, so sind für 12 Vol. des letzteren Gases, 3 Vol. des ersteren ausgetreten. Diese Zahlen verhalten sich wie 4 : 1; die specifischen Gewichte daher, wie $\sqrt{1} : \sqrt{4}$; oder es ist das specifische Gewicht des Aethylgases = 2. — Unterwirft man dagegen ein Gas, dessen specifisches Gewicht man kennt, der Diffusion, so lässt sich aus dem Resultate derselben erkennen, ob man es mit nur Einem reinen Gase oder mit einem Gemenge mehrer Gase zu thun hat.

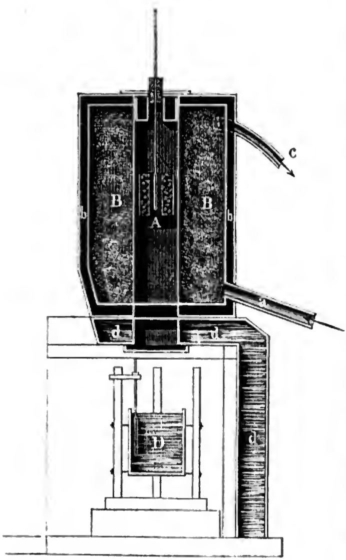
Specifische Wärme. — Gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper nehmen nicht gleiche Wärmemengen auf oder geben nicht gleich viel ab, wenn sie sich um die gleiche Anzahl von Graden erwärmen oder abkühlen. Eine erwärmte Metallmasse enthält weniger Wärme, als eine gleiche Gewichtsmenge Stein oder Thon, diese weit weniger, als eine gleiche Gewichtsmenge Wasser. Der grosse Wärmevorrath, welchen das Wasser birgt, ist eine der hauptsächlichsten Ursachen, aus welchen die Meere einen so mächtigen Einfluss auf das Klima der Küstenländer äussern, ein Einfluss, welcher vorzugsweise in einer Abschwächung der Temperaturextreme und der Herstellung gleichmässiger Wärmeverhältnisse sich ausspricht.

Wenn man zwei gleiche Gewichtsmengen Wasser, die eine von 0° C., die andere von 80° C., unter Umständen mischt, unter welchen ein Wärmeverlust nach Aussen möglichst vermieden wird, so erhält man ein Gemisch von nahe 40° C. Temperatur, so dass also nahe gleich viel Wärme erfordert wird, um ein gewisses Gewicht Wasser von 0° auf 40° C. oder von 40° auf 80° C. zu erwärmen. Anders verhält es sich aber, wenn man verschiedenartige Körper von ungleichen Temperaturen mischt. Bringt man z. B. 1 Kilogrm. Eisen von 30° C. mit 1 Kilogrm. Wasser von 10° C. zusammen, so stellt sich nicht eine mittlere Temperatur von

20° C., sondern von 12° C. her. Hieraus folgt, dass die Wärmemenge, welche das Eisen abgab, als es sich von 30° auf 12° C., also um 18° C. abkühlte, eine gleiche Gewichtsmenge Wasser nur von 10° auf 12° C., also um 2° C. erwärmen konnte. Das Eisen braucht demnach für einen gleichen Temperaturunterschied $^2/_{18} = 0{,}111$mal weniger Wärme als das Wasser. Im Allgemeinen nennt man die Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit eines Körpers bedarf, um sich um einen Temperaturgrad zu erwärmen, seine Wärmecapacität. Zur Messung dieser Wärmemenge hat man diejenige Menge zur Einheit angenommen, welche 1 Kilogrm. Wasser von 0° auf 1° C. erwärmt, und die Wärmecapacitäten, in solchen Wärmeeinheiten ausgedrückt, heissen die specifischen Wärmen der Körper. Die specifische Wärme des Eisens z. B. ist = 0,111.

Die in ihrem Princip so einfache Methode der Mengung zum Behufe der Bestimmung der specifischen Wärme ist auch in der Ausführung die zweckmässigste. Fig. 257 zeigt die wesentlichen Theile eines zur Anwendung dieser Methode geeigneten Apparates. *A* ist ein Körbchen aus feinem Messingdraht, bestimmt zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz, welche, wenn sie starr ist, in mehr oder weniger grossen Stücken, wenn flüssig, in Röhrchen von sehr dünnem Glase gefüllt, hineingelegt wird. Das Gewicht des Körbchens darf immer nur einen kleinen Bruchtheil vom Gewichte jener Substanz ausmachen. In der Axe des Körbchens befindet sich ein kleiner Cylinder von Drahtnetz, in welchem, während die Substanz erhitzt wird, der Behälter eines Thermometers steht. Diese Erhitzung geschieht in dem innersten der Räume, welche durch drei concentrische Hüllen von Weissblech gebildet werden. In dem ringförmigen Raume *B* lässt man beständig einen Strom Wasserdampf herumkreisen, welcher bei *a* eindringt und durch das Abzugsrohr *c* nach einem Kühlapparate geleitet wird. Der durch die dritte Hülle gebildete Raum *b b* verrichtet den Dienst einer Muff von Luft, um den Raum *B* vor dem Erkalten durch die äussere Luft zu schützen. Der innerste Raum ist oben durch einen Stöpsel geschlossen, durch welchen der Stiel des Thermometers zugleich mit dem Faden geht, der das Körbchen trägt. Die untere Grundfläche dieses Cylinders schliesst eine hohle,

Fig. 257.



leicht herauszunehmende Kappe von Weissblech. Nachdem man aus dem Stande des Thermometers in *A* erkannt hat, dass die Temperatur der Substanz völlig stationär geworden ist, wird die Kappe rasch entfernt und das Körbchen in das mit Wasser gefüllte Kühlgefäss *D* herabgelassen. Diese Operation ist in etwa einer halben Secunde Zeit vollendet; mithin kann auf dem Wege, welcher überdies zum grössten Theil in einem erhitzten Raume liegt, kein merklicher Wärmeverlust stattfinden.

Das Gefäss *D*, in welchem das Mengen der Substanz mit dem Wasser geschieht, ist aus höchst dünnem Messingblech angefertigt; es wird gehalten von zwei gekreuzten Seidefäden, die ihrerseits an einem kleinen Holzschlitten befestigt sind, welcher sich in einer Fuge bewegt. In dem Wasser des kleinen Kühlgefässes steht ein Thermometer etwa 1 Centimeter von der Wand entfernt. Der aus sehr dünnem Glase bestehende Behälter dieses Thermometers hat nur geringe Weite und nimmt fast die ganze Höhe des Wassers im Gefässe ein, so dass das Temperaturgleichgewicht mit der äusseren Flüssigkeit in einigen Augenblicken sich herstellt. Die Wassermenge im Kühlgefässe ist abgewogen und so bemessen, dass sie nach Eintauchung der Substanz das Gefäss sehr nahe ganz füllt. Der beschriebene Kühlapparat wird, nachdem man die Temperatur des Wassers mittelst eines Fernrohres abgelesen hat, unmittelbar vor dem Herablassen des Körbchens unter den Heizraum geschoben und, sobald die erhitzte Substanz sich im Wasser befindet, wieder vor das Fernrohr zurückgebracht, damit sich der Gang des Thermometers beobachten lässt, während ein Gehülfe das Körbchen beständig im Wasser herumführt. Nach zwei Minuten etwa ist das Maximum der Temperatur eingetreten. Wenn diese Endtemperatur durch vorläufige Versuche annähernd bestimmt ist, so kann man den Hauptversuch so einrichten, dass die Endtemperatur um eben so viel über derjenigen der Umgebung liegt, als die Anfangstemperatur des Kühlwassers tiefer lag, und dass sich mithin die Verluste nach Aussen in der letzten Hälfte der Versuchszeit gegen die in der ersten Hälfte aufgenommene Wärme ausgleichen, oder doch nur geringfügige Berichtigungen bezüglich eines etwaigen Wärmeverlustes übrig bleiben. Einen wesentlicheren Einfluss auf das Endresultat haben die zur Temperaturerniedrigung der erhitzten Substanz mitwirkenden starren Bestandtheile des Kühlapparates. Durch die Aufstellung des Gefässes *D* auf Seidefäden ist zwar eine directe Theilnahme der Umgebung ausgeschlossen; die Masse des Gefässes selbst, sowie diejenige des Thermometers kann jedoch nicht unbeachtet bleiben. Die Grösse ihres Einflusses ist leicht in Rechnung zu nehmen, wenn Gewicht und specifische Wärme derselben durch Vorversuche ermittelt sind. Bei einer Versuchsreihe z. B. wog das Messinggefäss 55,15 Grm., die specifische Wärme des Messings wurde gleich 0,0939 gefunden; beide Zahlen multiplicirt geben 5,18, als die Anzahl der Wärmeeinheiten, deren jenes Gewicht Messing bedurfte, um seine Temperatur um 1° C. zu er-

höhen. Durch dieselbe Wärmemenge wurden 5,18 Grm. Wasser von 0^0 auf 1^0C. erwärmt. Die Zahl 5,18 nennt man den Wasserwerth von 55,15 Grm. Messing, weil sie offenbar den Einfluss bezeichnet, welchen das Messinggefäss, im Verhältniss zu seinem Wasserinhalte (in unserem Falle nahe 500 Grm.), auf die Abkühlung äussern konnte. In ähnlicher Weise wurde der Wasserwerth des eingetauchten Thermometers = 0,52 gefunden. Beide Zahlen, zu dem Gewichte des Wassers addirt, drücken eine Wassermasse aus, welche, mit dem erhitzten Körper gemengt, genau dieselbe Wirkung haben würde, wie die bei dem Versuche wirklich verwendete, sammt Thermometer und Messinggefäss. Eine weitere kleine Correction erforderte die Drahtmasse des Körbchens; sie wurde erhalten, indem man dasselbe leer erhitzte, dann in das Kühlgefäss tauchte und aus der beobachteten Temperaturzunahme den Wasserwerth des Korbes berechnete. — Beispielsweise folgen hier die Resultate eines Versuches zur Bestimmung der specifischen Wärme (s) des Glases. Verwendete Glasmasse $M = 77{,}37$ Grm.; Wasserwerth des Körbchens $B = 0{,}91$ Grm.; Gewicht des Wassers im Kühlgefässe $A = 462{,}32$ Grm.; Wasserwerth der Gefässmasse und des eingetauchten Theiles des Thermometers $b = 5{,}70$ Grm.; Anfangstemperatur des Wassers $t = 10{,}73^0$C.; Endtemperatur $t' = 13{,}66^0$C.; Anfangstemperatur des Glases $T = 98{,}73^0$C. Diese Daten führen zu der Gleichung:

$$(A + b)(t' - t) - B(T - t) = M(T - t')s$$

oder in Zahlen ausgedrückt:

$$468{,}02 \times 2{,}93 - 0{,}91 \times 85{,}07 = 77{,}37 \times 85{,}07 \times s.$$

Diese Gleichung drückt aus, dass der Wärmegehalt der von t'^0 auf T^0 erhitzten Glasmasse gefunden wird, wenn man von der Wärmemenge, die das Wasser aufgenommen hat, diejenige abzieht, welche das Körbchen durch Abkühlungen von T^0 auf t'^0 verlor. Das Resultat ist $s = 0{,}197$.

Um die Mengungsmethode auf solche starre Substanzen anzuwenden, welche sich in Wasser lösen, muss man zuvor die specifische Wärme einer anderen Flüssigkeit, z. B. des Terpenthinöls, bestimmen, in welcher jene Substanzen sich nicht lösen, und dann dieselbe als Kühlflüssigkeit anwenden.

Da die specifische Wärme der Körper auf diejenige des Wassers als Einheit bezogen wird, so war es von besonderem Interesse, zu erfahren, ob letztere bei allen Temperaturen gleich bleibe. Mengungsversuche, bei welchen das Wasser unter Dampfdruck bis zu 200^0C. erwärmt wurde, ergaben folgende Resultate, worin S die mittlere specif. Wärme des Wassers in dem Temperaturintervall von 0^0 bis t^0, s die specif. Wärme bei t^0, also die Wärmemenge bezeichnet, welche die Gewichtseinheit zur Erwärmung von t^0 auf $(t + 1)^0$ braucht.

Specifische Wärme des Wassers

t	S	s	t	S	s
0°	1,0000	1,0000	100°	1,0050	1,0130
20	1,0005	1,0012	120	1,0067	1,0177
40	1,0013	1,0030	140	1,0087	1,0232
60	1,0023	1,0056	160	1,0109	1,0294
80	1,0035	1,0089	180	1,0133	1,0364

Bei solchen Bestimmungen, deren Genauigkeit nicht über die dritte Decimale hinausgeht, kann die specif. Wärme des Wassers zwischen 0° und 20°C., also bei den gewöhnlichen Beobachtungstemperaturen als constant angesehen werden.

Wie bei dem Wasser, so nimmt auch bei anderen Körpern die specifische Wärme in höherer Temperatur zu, wozu noch die folgenden Belege angeführt werden:

Platin	
0° bis 100° C.	0,03350
0° „ 300° C.	0,03434
0° „ 500° C.	0,03518
0° „ 1000° C.	0,03728
0° „ 1500° C.	0,03938

	zwischen 0° und 100°C.	zwischen 0° und 300° C.
Eisen . .	0,1098 . . .	0,1218
Quecksilber	0,0330 . . .	0,0350
Silber . .	0,0557 . . .	0,0611
Kupfer . .	0,0949 . . .	0,1013
Glas . .	0,1770 . . .	0,1900

Bei starren Körpern äussert sich diese Zunahme in besonders merklichem Grade in der Nähe der Temperatur, bei welcher sie in die tropfbarflüssige Aggregatform übergehen, namentlich dann, wenn diese Körper schon mehre Grade unter ihrem Schmelzpunkte merklich erweichen. Es ist daher in jedem Falle erforderlich, bei der Angabe der specifischen Wärme eines Körpers hinzuzufügen, für welche Temperatur, oder für welches Temperaturintervall sie als mittlerer Werth gilt. Die folgenden Zahlen sind die mittleren specifischen Wärmen zwischen 0° und 100°C.

Substanz.	Specif. Wärme zwischen 0° und 100°C.	Substanz.	Specif. Wärme zwischen 0° und 100°C.
Blei	0,0314	Messing	0,0939
Eis	0,502	Olivenöl . . .	0,5040
Glas	{0,1770 0,1977}	Stahl	0,1185
Gold	0,0298	Thon	0,1850
Holz	0,0324	Zink	0,0956
Holzkohle . . .	0,2415	Zinn	0,0562

Die nämliche Substanz hat in tropfbarflüssiger Aggregatform eine höhere Wärmecapacität als in starrer:

Substanz.	Starr		Tropfbarflüssig	
	Temperatur-intervall.	Specif. Wärme.	Temperatur-intervall.	Specif. Wärme.
Blei	0° bis 100° C.	0,0314	350° bis 450° C.	0,0402
Brom	— 78 „ — 20	0,08432	10 „ 48	0,1109
Jod	0 „ 100	0,05412		0,10822
Quecksilber . . .	— 78 „ — 40	0,0247	0 „ 100	0,0333
Schwefel	0 „ 100	0,2026	120 „ 150	0,234
Wismuth	0 „ 100	0,03084	280 „ 380	0,0363
Zink	0 „ 100	0,0956		
Zinn	0 „ 100	0,0562	250 „ 350	0,0637
Phosphor	10 „ 30	0,1887	50 „ 100	0,2120
Wasser	unter 0	0,502	0 „ 20	1,0000
Krystallisirtes Chlorcalcium	unter 0	0,345	33 „ 80	0,555
Salpetersaures Natron	0 bis 100	0,27821	320 „ 430	0,413
Salpetersaures Kali .	0 „ 100	0,23875	350 „ 435	0,3319

Es ist bekannt, dass derselbe Körper, ohne seine chemische Zusammensetzung zu ändern und ohne seine starre Aggregatform aufzugeben, doch verschiedene Lagerung der Moleküle besitzen kann, welche sich in verschiedener Dichte, Härte, Dehnbarkeit, Farbe u. dergl. ausspricht. Derartige sogenannte Modificationen derselben Substanz, wie sie z. B. beim Phosphor, dem Schwefel, dem Zucker vorkommen, haben immer ungleiche specif. Wärme, und zwar scheint jedesmal mit der Vermehrung der Dichte eine Verringerung der specif. Wärme verbunden zu sein. Die specif. Wärme der gegossenen Metalle vermindert sich, wenn diese gehämmert oder zu Draht ausgezogen werden.

	Dichte.	Specif. Wärme.
Holzkohle	0,300 . .	0,2415
Graphit	2,300 . .	0,2027
Diamant	3,500 . .	0,1469
Kupfer, gegossen	8,788 . .	0,0950
„ gehämmert . .	8,878 . .	0,0935

Die specifische Wärme **gasförmiger** Körper ist nach der Mengungsmethode gemessen worden mit Berücksichtigung des nach **Newton** benannten, jedoch nur innerhalb enger Grenzen geltenden Erfahrungssatzes,

dass der Wärmeverlust eines Körpers während gleicher Abkühlungszeiten dem Unterschiede seiner Temperatur und derjenigen der Umgebung proportional ist. Die verschiedenen Gase durchströmten unter dem atmosphärischen Drucke zuerst ein durch siedend heisse Wasserdämpfe erwärmtes Rohr und traten mit der Temperatur von 100° C. in ein schraubenartig gewundenes Kühlrohr, welches in demselben Gefässe jedesmal von derselben Menge Wasser umgeben war. Die Einrichtung war so getroffen, dass in gleichen Zeiten jedesmal gleiche Volumina der verschiedenen zur Prüfung gewählten Gase durch den Apparat gehen mussten. Da nun die Wärmeabgabe nach Aussen immer dem Temperaturunterschiede des Kühlwassers und der Umgebung proportionirt war, so mussten die Wärmecapacitäten gleicher Volumina der verschiedenen Gase im Verhältniss der beobachteten Temperaturunterschiede stehen. Vergleichbare Werthe für die specif. Wärme gleicher Gewichte verschiedener Gase wurden gefunden, indem man die specif. Wärme gleicher Volumina durch die specif. Gewichte der Gase dividirte. Um die specif. Wärme der Gase auf diejenige des Wassers beziehen zu können, musste für Ein Gas, etwa für die atmosphärische Luft, die Vergleichung experimentell vorgenommen werden, und hierzu war es erforderlich, die Gasmenge zu kennen, welche in einer bestimmten Zeit, z. B. in einer Minute, durch das Kühlrohr strömte und die Temperatur, welche das Gas beim Ein- und Austritt besass, nachdem eine stationäre Temperatur des Kühlwassers eingetreten war. Kennt man nun das Gewicht des Kühlwassers und seine Abkühlungsgeschwindigkeit unter den bei dem Versuche gegebenen Verhältnissen, d. h. die Anzahl Wärmegrade, um welche sich das Wasser in der Zeiteinheit abgekühlt haben würde, wenn ihm nicht die verlorene Wärme durch das Gas ersetzt worden wäre, so findet man leicht die von dem Wasser in der Zeiteinheit abgegebene Wärmemenge. Ebensoviel hat aber das in dieser Zeit durchgeströmte Gas abgegeben, um sich von seiner Anfangs- auf seine Endtemperatur abzukühlen. Hieraus berechnet man leicht, wie viel Wärmeeinheiten die Gewichtseinheit Gas abgeben musste, um sich um Einen Temperaturgrad abzukühlen. Von den Resultaten, welche de la Roche und Berard nach der oben angegebenen Methode fanden, weicht das Ergebniss einer Untersuchung über die specif. Wärme von Gasen und Dämpfen beträchtlich ab, welche neuerdings von Regnault angestellt, deren Methode aber noch nicht bekannt geworden ist. In der folgenden Tabelle sind die Resultate vergleichungsweise zusammengestellt.

	Specifische Wärme			
	gleicher Gewichte		gleicher Volumina	
	d. l. R. u. B.	Regnault.	d. l. R. u. B.	Regnault.
Atmosphärische Luft	0,2669	0,2377	0,2669	0,2377
Sauerstoff	0,2421	0,2182	0,2606	0,2412
Wasserstoff	3,8793	3,4046	0,2411	0,2356
Stickstoff	0,2754	0,2440	0,2669	0,2370
Stickstoffoxyd . . .	—	0,2315	—	0,2406
Kohlenoxyd . . .	0,2740	0,2479	0,2760	0,2399
Chlor	—	0,1214	—	0,2962
Brom	—	0,0552	—	0,2992
Stickstoffoxydul . .	0,2369	0,2238	0,3604	0,3413
Kohlensäure . . .	0,2187	0,2164	0,3358	0,3308
Wasserdampf . . .	0,8370	0,4750	0,5198	0,2950

Regnault hat, wie man sieht, durchaus kleinere Werthe gefunden, namentlich gilt dies von der atmosphärischen Luft und mehr noch von dem Wasserdampf. Er hat ferner, entgegen den Resultaten früherer Untersuchungen, gefunden, dass die specif. Wärme gleicher Gewichte der Gase sich weder mit ihrer Temperatur, noch mit ihrer Dichte merklich ändert. Er fand z. B. die specif. Wärme der Luft zwischen

— 30° C. u. + 10° C.;	+ 10° C. u. + 100° C.;	+ 100° C. u. + 225° C.
0,2377	0,2379	0,2376

Da bei dem Uebergang aus der starren in die tropfbarflüssige Aggregatform sich constant eine Zunahme der specif. Wärme ergeben hat, so ist es nicht uninteressant, die specif. Wärme der nämlichen Substanzen in tropfbarflüssigem und dampfförmigem Zustande zu vergleichen.

	Tropfbar.	Gasförmig.		Tropfbar.	Gasförmig.
Wasser	1,000	0,475	Terpenthinöl	0,426	0,506
Alkohol	0,644	0,451	Aceton . .	0,530	0,4125
Aether	0,503	0,481	Benzol . .	0,450	0,3754
Schwefelkohlenstoff	0,329	0,1575	Essigäther .	0,496	0,4008

Mit einziger Ausnahme des Terpenthinöls, sieht man die specif. Wärme beim Uebergange der Substanzen aus der tropfbarflüssigen in die gasförmige Aggregatform abnehmen.

Aus der Tabelle S. 222 entnimmt man, dass die specif. Wärmen des Sauerstoffgases, Wasserstoffgases und Stickstoffgases, bei gleichem

Volumen, nur sehr wenig von einander verschieden sind. Der Schluss jedoch, dass die specif. Wärme aller einfachen Gase gleich sei, ist, wie die Werthe für Chlor und Brom zeigen, keineswegs richtig.

Bei Anwendung der beschriebenen Methoden zur Messung der specif. Wärme starrer, tropfbarflüssiger und gasförmiger Körper dehnen sich diese bei der Erwärmung ungehindert aus und ziehen sich bei der Abkühlung wieder zusammen. Die Frage, ob die specif. Wärme eine andere sein würde, wenn die Körper während der Aufnahme und Wiederabgabe der Wärme ein unveränderliches Volumen zu behaupten gezwungen wären, lässt sich für Substanzen der starren und tropfbarflüssigen Aggregatform nicht leicht auf dem Wege des directen Experiments beantworten und ist bei der geringen Ausdehnung dieser Substanzen auch von untergeordneterem Interesse. Bei den Gasen aber ist der Unterschied der specif. Wärme bei ungehinderter Ausdehnung, also constantem Druck und der specif. Wärme bei constantem Volumen, wo also bei der Erwärmung die Spannung sich erhöht, beträchtlich und in theoretischer Beziehung von hohem Interesse. Bekanntlich erleidet eine Luftmasse allein durch plötzliche Compression eine Temperaturerhöhung. Das bekannte pneumatische Compressionsfeuerzeug, sowie die Entzündung des durch Platinschwamm verdichteten Wasserstoffgases gründen sich auf diesen Umstand. Wenn nun eine Luftmasse durch eine Temperaturerhöhung von t^0 bei unverändertem Drucke ausgedehnt worden ist und dann auf ihr anfängliches Volumen zusammengepresst wird, so steigt ihre Temperatur noch um t' Grade. Die nämliche Wärmemenge, welche also eine Luftmasse bei unverändertem Drucke um t^0 erwärmt, bringt, wenn keine Ausdehnung stattfinden kann, eine Temperaturerhöhung von $t + t'$ Graden hervor. Die Wärmecapacitäten bei constantem Druck und bei constantem Volumen c und c' verhalten sich demnach wie $t + t'$ zu t. Die Gewichtseinheit atmosphärischer Luft wird durch Zuführung der Wärmemenge 0,2377 um 1° C. erwärmt und, wenn der Druck ungeändert bleibt, um $^1/_{273}$ ihres Volumens ausgedehnt. Fände man bei Zusammendrückung um $^1/_{273}$ eine Temperaturerhöhung von α^0, so wäre offenbar $\frac{1 + \alpha}{1} = \frac{c}{c'}$, gleich dem Verhältniss der specifischen Wärmen bei constantem Druck und bei constantem Volumen. Directe Compressionsversuche ergaben $\alpha = 0{,}35$; allein es war von vornherein einzusehen, dass derartige Versuche wegen der unvermeidlichen Wärmeverluste ein zu geringes Resultat geben mussten.

Ein weit präciseres Mittel zur Feststellung des Verhältnisses $\frac{c}{c'}$ nicht nur für die Luft, sondern auch für viele andere Gasarten hat die Theorie der Fortpflanzung des Schalles geboten. Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft hat Newton die Formel $v = \sqrt{g \cdot \frac{b}{s}}$ entwickelt, worin $g = 9^m{,}8088$ die Beschleunigung der

Schwere, $b = 0^m,760$ den Normalluftdruck und s die Dichtigkeit der Luft unter diesem Drucke, bezogen auf diejenige des Quecksilbers als Einheit (für die Temperatur von 0° C. ist $s = 0,000095115$), bedeuten. Diese Formel giebt für die Geschwindigkeit des Schalles in trockener Luft und bei 0° C. den Werth $v = 279^m,9$, welcher gegen die durch directe Versuche gefundene Geschwindigkeit, $v = 333^m,25$ viel zu gering ist. Laplace zeigte, dass die Ursache dieser Verschiedenheit des berechneten und beobachteten Resultates darauf beruht, dass die abwechselnd auf einander folgenden, die Fortpflanzung des Schalles bedingenden Verdichtungen und Verdünnungen der Luft, die sogenannten Schallwellen, von Temperaturveränderungen begleitet sind, welche die Schnelligkeit der Fortpflanzung des Schalles vergrössern und bei der Entwickelung der Newton'schen Formel unberücksichtigt geblieben waren. Um diesen Einfluss mit in Anschlag zu bringen, muss, wie Laplace ferner dargethan hat, der Ausdruck $g \cdot \frac{b}{s}$, welcher in obiger Formel enthalten ist, mit dem Quotienten $\frac{c}{c'}$ der specifischen Wärmen bei constantem Drucke und constantem Volumen multiplicirt werden. Man erhält somit $v = \sqrt{g \cdot \frac{b}{s} \cdot \frac{c}{c'}}$. Aus dieser Formel nun lässt sich, da die Schallgeschwindigkeit in der Luft bekannt ist, der Quotient $\frac{c}{c'}$ für die atmosphärische Luft berechnen. Ausserdem hat die Akustik Mittel an die Hand gegeben, die Geschwindigkeit des Schalles in anderen Gasen mit derjenigen in der Luft zu vergleichen, so dass man im Stande war, das Verhältniss $\frac{c}{c'}$ auch für andere, z. B. für folgende Gase, zu ermitteln:

	$\frac{c}{c'}$
Atmosphärische Luft . .	1,421
Sauerstoffgas	1,415
Wasserstoffgas	1,407
Kohlensäure	1,338
Kohlenoxydgas	1,428
Stickoxydgas	1,343
Oelbildendes Gas	1,240

Mit den neueren Constanten erhält man für die atmosphärische Luft:

$$\frac{c}{c'} = \frac{v^2 \cdot s}{b \cdot g} = \frac{333^2,25 \cdot 0,000095115}{0,760 \cdot 9,8088}$$

$$= 1,417$$

Diese Werthe sind sämmtlich grösser als 1, und der Ueberschuss über die Einheit ist derjenige Wärmeantheil, welcher die Ausdehnung bewirkt. Von sieben Wärmeeinheiten, welche einem Quantum atmosphärischer Luft zugeführt werden, dienen fünf die fühlbare, überführbare

Wärme, d. h. die Temperatur, zu vermehren, und zwei das Volumen zu vergrössern.

Wie oben erörtert, ist der Ueberschuss eines der oben mitgetheilten Quotienten über die Einheit zugleich die Temperaturzunahme eines Gases durch eine Zusammendrückung um $^1/_{273}$ des Volumens.

Diese Quotienten sind für die genannten einfachen Gase so wenig verschieden, dass man die Abweichungen auf Rechnung der Beobachtungsfehler setzen, die Werthe mithin als gleich ansehen kann. Da nun die specif. Wärmen bei constantem Druck für gleiche Volumina jener Gase gleich sind, so müssen es auch die bei constantem Volumen, also auch die Unterschiede beider sein, und man schliesst hieraus, dass alle einfachen Gase, um einen gleichen Bruchtheil ihres Volumens zusammengedrückt, eine gleiche Wärmemenge entbinden. Die Quotienten $\frac{c}{c'}$, vermindert um die Einheit, haben bei den zusammengesetzten Gasen einen in dem Verhältniss geringeren Werth, als die specif. Wärmen dieser Gase grösser sind, so dass man hiernach annehmen kann, dass der obige Satz auch für die zusammengesetzten, also allgemein für alle Gase gültig ist. Gleiche Volumina entwickeln, um einen gleichen Bruchtheil comprimirt, gleichviel Wärme, aber die Temperaturänderungen, welche daraus hervorgehen, verhalten sich umgekehrt wie die specif. Wärmen bei constantem Volumen.

Diese von Dulong empirisch aufgefundenen Gesetze haben eine schöne Bestätigung und theoretische Unterlage erhalten, seitdem man, veranlasst durch die Rolle, welche die Wärme in den Dampfmaschinen spielt, sowie durch die Wärmeerzeugung durch Reibung, angefangen hat, die Wärme als einen Bewegungszustand der Materie aufzufassen und das Aequivalent einer Wärmeeinheit demgemäss in mechanischer Arbeit (vergl. S. 81) auszudrücken. Joule hat, — indem er ein horizontales Schaufelrad in Wasser oder Oel, ein Rad von Eisen in Quecksilber, oder zwei auf einander passende eiserne Scheiben in Quecksilber, umlaufen liess und jedesmal einerseits die Wärme bestimmte, welche durch die Reibung an der Flüssigkeit oder der Scheiben an einander entwickelt wurde, andererseits die mechanische Arbeit, welche (in Form sinkender Gewichte) bei der Drehung der Räder aufgewendet wurde, — gefunden, dass durch eine Arbeit von 423,5 Metergrammen oder von 42350 Centimetergrammen Eine Wärmeeinheit entwickelt wird. Die Zahl 423,5 hat den Namen des mechanischen Aequivalentes der Wärme erhalten.

Denkt man sich eine Luftsäule von 1 Quadratcentimeter Querschnitt und 273 Centimeter Länge bei 0° C. und 0,760^m Druck um $^1/_{273}$ ihrer Länge durch Verdichtung verkleinert, so wird hierbei ein Druck von 1033,3 Grm. durch den Raum eines Centimeters bewegt. Wird die Temperatur hierbei um α^0 erhöht, so ist $1 + \alpha = \frac{c}{c'}$, also auch

$c' = \frac{c}{1+\alpha}$; diese Temperaturerhöhung entspricht einer Wärmemenge:

$$\alpha \,.\, c' \,.\, 273 \,.\, 0{,}0012932 = \frac{\alpha}{1+\alpha} \,.\, 0{,}2377 \,.\, 273 \,.\, 0{,}0012932$$

und soviel Wärmeeinheiten entsprechen einer mechanischen Arbeit von 1033,3 Centimetergrammen, es ist mithin

$$\frac{\alpha}{1+\alpha}\, 0{,}2377 \,.\, 273 \,.\, 0{,}0012932 \,.\, 42350 = 1033{,}3.$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich $\alpha = 0{,}410$, ein Werth, welcher nahe genug mit dem aus der Schallgeschwindigkeit berechneten übereinstimmt, wenn man bedenkt, wie viele heterogene Beobachtungsdaten in die Berechnung dieser Grösse eingehen.

Da die Wärme, welche einer Gasmasse unter Umständen zugeführt wird, unter welchen sich dieselbe nicht ausdehnen kann, keine andere Wirkung als die der Temperaturerhöhung ausüben kann, vorausgesetzt, dass sich das Gas nicht etwa in der Nähe seines Verdichtungspunktes (vergl. S. 168), sondern vielmehr im vollkommenen Gaszustande befindet, so erklärt sich, warum eine gleiche äussere Arbeit, welche in der Verdichtung um einen gewissen Bruchtheil des Volumens aufgewendet wird, die Entbindung einer bei allen Gasen gleichen Wärmemenge zur Folge haben muss, da im entgegengesetzten Falle der Satz der Aequivalenz zwischen Wärme und mechanischer Arbeit aufgehoben wäre.

Nur der Umstand scheint dieser Folgerung Eintrag zu thun, dass nicht alle Gase bei Erwärmung um 1° C. ihr Volumen um gleichviel vergrössern; allein die Unterschiede der Ausdehnungscoefficienten sind gerade bei den Gasen, deren Ueberführung in den tropfbaren Zustand noch nicht gelungen ist, welche also den Gaszustand am vollkommensten repräsentiren, nur sehr gering (vergl. S. 207).

Aenderungen des Aggregatzustandes.

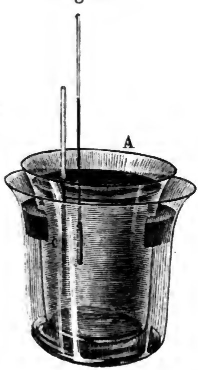
Schmelzen. — Die Ausdehnung starrer Körper durch die Wärme ist nur der Anfang einer Gegenwirkung gegen den inneren Zusammenhang der Theilchen, welche bei weiterer Steigerung der Temperatur in weit durchgreifenderer Weise auftritt. Es tritt ein Punkt ein, wo die Resultante der Anziehung zwischen den kleinsten Theilchen richtungslos wird, mithin (vergl. S. 106) der starre Körper in den tropfbarflüssigen Zustand übergeht oder schmilzt. Es ist dies eine Wirkung der Wärme, welche nicht durch mechanische Kräfte zu ersetzen ist. Eis, Schwefel, Blei können durch mechanische Kraft in den feinsten Staub zermahlen werden, aber die kleinen Staubtheilchen sind noch starr; tropfbarflüssig werden starre Körper nur durch die Wärme. Die Tem-

peratur, bei welcher dies geschieht, der Schmelzpunkt, fällt im Allgemeinen zusammen mit dem Punkte, bei welchem der flüssige Körper beim Abkühlen wieder in den starren Zustand zurückkehrt, dem Erstarrungspunkte oder Gefrierpunkte. Da jedoch mit dem Erstarren eine Umlagerung der Theilchen, also eine, wenn auch noch so geringe Bewegung derselben verbunden ist, so gelingt es, durch vorsichtiges Abkühlen bei absoluter Ruhe, Wasser, Phosphor und dergleichen, mehre Grade unter dem Schmelzpunkte noch flüssig zu erhalten. Die geringste Erschütterung, z. B. durch Berührung mit einem starren Körper, genügt aber dann, um plötzlich die ganze Masse erstarren zu machen.

Der äussere Druck ist nicht ohne Einfluss auf die Schmelz- oder Erstarrungstemperatur einer Substanz. Er kommt der inneren Anziehung der Theilchen zu Hülfe, um die Gegenwirkung der Wärme zu bewältigen. Daher die Erstarrung unter höherem Drucke auch schon bei höherer Temperatur erfolgt. Unter dem Drucke Einer Atmosphäre erstarrt Wallrath bei 47,7⁰, Paraffin bei 46,3⁰, während die erstere Substanz unter 156 Atmosphären Druck schon bei 50,9⁰, die letztere unter 100 Atmosphären Druck schon bei 49,9⁰ starr wird. Bei Körpern, welche, wie das Wasser, im Augenblicke des Erstarrens sich ausdehnen, bringt der Druck die gerade entgegengesetzte Wirkung hervor, er verhindert das Erstarren. Wasser wird daher, einem höheren Drucke ausgesetzt, erst unterhalb 0⁰ C. zu Eis.

Ein einfaches Mittel, den Gefrierpunkt einer flüssigen Masse zu bestimmen, scheint darin zu bestehen, ein Thermometer in dieselbe einzutauchen und sie dann bis zum Erstarren abzukühlen. Doch bietet dieses Verfahren aus den oben (und S. 220) angedeuteten Gründen nicht immer die erforderliche Genauigkeit. In der Regel wird es sicherer sein, den mit dem wahren Gefrierpunkte einer Flüssigkeit identischen Schmelzpunkt zu messen; d. h. den noch starren Körper bis zum beginnenden Schmelzen zu erwärmen und die durch die ganze Masse gleichförmig gemachte Temperatur zu bestimmen, bevor alle starren Theile flüssig geworden sind. Häufig wird man sich mit Vortheil des folgenden Apparates zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur bedienen können.

Fig. 258.



Das mit Wasser oder Oel gefüllte Becherglas *A*, Fig. 258, ist, um die Zuleitung der Wärme möglichst gleichmässig zu machen, in ein weiteres mit derselben Flüssigkeit gefülltes Becherglas eingesenkt. In *A* taucht, ausser dem Thermometer, noch ein Capillarrohr, in welches bei *c* eine kleine Quantität der auf ihren Schmelz-

punkt zu prüfenden Substanz in tropfbarflüssigem Zustande durch Aufsaugen eingeführt worden ist. Bei langsamem Erwärmen kann man leicht die Temperatur wahrnehmen, bei welcher die Substanz tropfbarflüssig wird, ebenso diejenige, bei welcher sie unter langsamem Wiederabkühlen erstarrt, und der Versuch lässt sich ohne grosse Mühe mehrmals wiederholen. Freilich ist diese Methode nur auf solche Substanzen anwendbar, deren Schmelztemperatur in einem Wasser- oder Oelbade zu erreichen ist. Bei vielen, namentlich organischen Substanzen ist das Erkennen der Schmelztemperatur dadurch erleichtert, dass sie in tropfbarem Zustande durchsichtig, in starrer Aggregatform aber undurchsichtig sind.

Es folgt hier die Angabe einiger Schmelzpunkte:

Stickoxydul	— 115°	Stearinsäure	+ 70
Schwefelwasserstoffgas	— 85,6	Schwefel	+ 115
Kohlensäure . . .	— 78,2	Zinn	+ 235
Schweflige Säure . .	— 76,1	Wismuth	+ 270
Ammoniak	— 75	Blei	+ 334
Jodwasserstoffgas . .	— 51	Zink	+ 423
Quecksilber . . .	— 40	Antimon	+ 425
Brom	— 20	Bronze	+ 900
Terpenthinöl . . .	— 10	Silber	+ 1000
Eis	— 0	Kupfer	+ 1090
Olivenöl	+ 2	Gold	+ 1250
Talg	+ 33	Weisses Gusseisen . . .	+ 1050
Phosphor	+ 44	Graues Gusseisen . . .	+ 1200
Stearin . . (+ 50°)	+ 60	Stahl	+ 1300 bis 1400
Bienenwachs . . .	+ 64	Gehämmertes Eisen	+ 1500 bis 1600

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, können selbst solche Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, in den starren Zustand übergeführt werden (vergl. S. 169). Da in der intensiven Hitze des elektrischen Flammenbogens (vergl. Wärmewirkungen des elektrischen Stromes) Platin schmilzt und Despretz selbst die Kohle erweicht haben will, so kann man annehmen, dass jeder Körper durch die geeignete Temperatur in die drei Aggregatzustände versetzt werden könnte. Doch können solche Körper nicht geschmolzen werden, welche durch Erhitzung chemisch zersetzt werden, ehe ihr Schmelzpunkt erreicht ist.

Der Gefrierpunkt des Alkohols ist nicht bekannt. Mischt man Wasser mit etwas Alkohol, so sinkt der Gefrierpunkt unter 0° C. und beim Erstarren bildet sich reines Eis, aller Alkohol befindet sich in dem flüssigen Rückstande. Eine ähnliche Erniedrigung des Gefrierpunktes und Scheidung beim Erstarren tritt bei Salzlösungen ein. Meerwasser von 1,027 specif. Gewicht friert bei — 2,5° bis — 3° C. Es bildet sich reines Eis und eine gesättigte Salzlösung bleibt flüssig zurück. Uebrigens

erniedrigt sich bei Zusatz von Salzen auch der Punkt der grössten Dichte; bei Salzwasser von 1,01 specif. Gewicht liegt er bei + 1,9°, bei Meerwasser von 1,027 specif. Gewicht liegt er bereits unter dem Gefrierpunkte.

Bei Stearin sind in obiger Tabelle zwei Schmelzpunkte angegeben. Dieser Körper wird bei 50° C. flüssig, bei weiterem Erwärmen aber wieder fest, indem offenbar eine andere Lagerung der Moleküle eintritt, und diese zweite Modification des Stearins schmilzt erst bei 60° C. wieder.

Merkwürdig ist der niedrige Schmelzpunkt mancher Legirungen. Rose's Metallgemisch, aus 2 Thln. Wismuth, 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei bestehend, schmilzt zwischen 95° und 98° C., obgleich die Schmelzpunkte der Bestandtheile sämmtlich zwischen 235° und 334° C. liegen. Die folgende Tafel enthält die Schmelzpunkte einiger Legirungen aus Zinn und Blei:

Aequivalente.		Gewichtstheile.		Schmelzpunkte.
Zinn		100 Zinn	0 Blei	235°
5 Zinn	1 Blei	73,7 „	26,3 „	194
4 „	1 „	69,3 „	30,7 „	189
3 „	1 „	63,0 „	37,0 „	186
2 „	1 „	53,2 „	46,8 „	196
1 „	1 „	36,2 „	63,8 „	241
1 „	3 „	15,9 „	84,1 „	289
Blei		0 „	100 „	334

Der tiefste Schmelzpunkt entspricht der Legirung von 3 Aeq. Zinn mit 1 Aeq. Blei. Aehnliches Verhalten zeigen Verbindungen von 2 Aeq. Schwefel mit 3 Aeq. Phosphor, von 2 Aeq. Wismuth mit 3 Aeq. Zinn

Latente Schmelzwärme. — Wenn ein Körper bei stetig zugeführter Wärme zu schmelzen begonnen hat, so ändert sich der Stand eines in die Masse getauchten Thermometers so lange nicht, bis derselbe vollständig in die tropfbarflüssige Aggregatform übergegangen ist. Während dieses Processes wird alle zugeführte Wärme zur Aufhebung des inneren Zusammenhanges der Theilchen verwendet. Die Wärmemenge, welche diese innere Arbeit verrichtet, verschwindet für die äussere Wahrnehmung, sie wird gebunden oder latent. Unter latenter Schmelzwärme einer Substanz versteht man die Anzahl von Wärmeeinheiten, welche erforderlich ist, die Gewichtseinheit derselben aus dem starren in den tropfbarflüssigen Zustand überzuführen. Mischt man 1 Kilogramm Schnee oder zerstossenes Eis von 0° C. mit 1 Kilo-

gramm Wasser von 80° C., so erhält man nach der Mischung 2 Kilogramm Wasser von 0° C., vorausgesetzt, dass kein Wärmeverlust nach Aussen stattgefunden hat. Die Schmelzwärme des Eises ist demnach gleich 80 Wärmeeinheiten. Die Bestimmung der Schmelzwärme anderer Körper kann so ausgeführt werden, dass dieselben im geschmolzenen Zustande in eine abgewogene Menge Kühlwasser gebracht werden, um darin zu erstarren, wobei sie ihre Schmelzwärme an das Wasser abgeben. Die Endtemperatur, welche das Kühlwasser annimmt, ist jedoch, ausser durch die Schmelzwärme selbst, auch durch diejenige Wärme hervorgebracht, welche die geschmolzene Substanz abgab, indem sie sich von ihrer Anfangs- bis zur Erstarrungstemperatur und von dieser bis zur Endtemperatur des Kühlwassers abkühlte, wesshalb es erforderlich ist, die specifische Wärme der betreffenden Substanz im starren und tropfbarflüssigen Zustande zu kennen. Der Versuch muss so angeordnet werden, dass kein Wasser verdampft und die Verluste durch Wärmeabgabe nach Aussen möglichst gering ausfallen und in Anschlag gebracht werden können.

Person fand folgende Werthe latenter Schmelzwärme:

Quecksilber	2,82	Zinn	14,25
Phosphor	5,0	Silber	21,1
Blei	5,4	Zink	28,1
Schwefel	9,4	Chlorcalcium	40,7
Jod	11,7	Salpeter	47,4
Wismuth	12,6	Salpetersaures Natron	63,0
Cadmium	13,6	Eis	80,0

Solche Körper, welche schon in merklichem Abstande von ihrem Schmelzpunkte zu erweichen beginnen, nehmen von da ab bereits einen Theil der latenten Schmelzwärme auf. Butter, Talg, Wachs enthalten bei etwas höherer Sommertemperatur schon einen Theil ihrer Schmelzwärme. Gewöhnlich nimmt auch die Ausdehnung in diesen Temperaturen merklich zu (vergl. S. 197) und die specifische Wärme, in dieser Gegend der Scala bestimmt, schliesst ausser der zur Temperaturerhöhung um 1° erforderlichen Wärme noch diejenige ein, welche zu der inneren Arbeit des Erweichungsprocesses und zu der mit der Ausdehnung verbundenen äusseren Arbeit verwendet wird.

Die Verflüssigung eines starren Körpers kann auch durch chemische Kräfte bewirkt werden, aber nicht ohne dass dabei Wärme gebunden wird, wie beim Schmelzen durch Erhitzung. Wenn man Kochsalz, Chlorkalium, Chlorammonium, Salpeter, salpetersaures Ammoniak etc. in fein gepulvertem Zustande in Wasser schüttet, so sieht man während der Auflösung die Temperatur sinken. Sehr viel auffallender, als mit Kochsalz und Wasser wird der Effect, wenn man Kochsalz mit Schnee mischt, weil hier die chemische Anziehung eine flüssige Lösung aus zwei

starren Substanzen erzeugt, welche zudem beide hohe Schmelzwärmen haben.

Auf gleichem Princip beruhen die folgenden Kältemischungen:

	Abkühlung von	auf
1 Thl. Wasser mit 1 Thl. salpetersaurem Ammmoniak	+ 10°	— 16° C.
8 Thle. gepulvertes Glaubersalz mit 5 Thln. Salzsäure	+ 12°	— 18°
Gleiche Theile Schnee und verdünnte Schwefelsäure	— 7	— 51
Gleiche Theile Schnee und Kochsalz	0	— 18
Gleiche Theile Schnee und krystallis. salzsaurer Kalk	0°	— 45°
1 Thl. Schnee mit 2 Thln. krystallis. salzsaurem Kalk	— 18	— 55

Damit die Kältemischungen möglichst wirksam seien, müssen die Salze vor der Mischung sehr fein gepulvert sein, man muss die Bestandtheile vorher möglichst abgekühlt haben und sie in nicht zu geringen Mengen anwenden. Die folgenden Figuren stellen Grubaud's Apparat

Fig. 259.

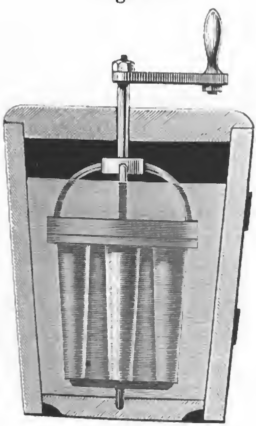


Fig. 260.

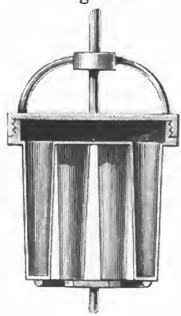
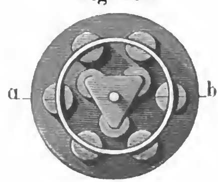


Fig. 261.



zur Eisbereitung in $1/8$ der natürlichen Grösse dar. Die Flüssigkeit, welche zum Gefrieren gebracht werden soll, wird in die schwach konischen Röhren von sehr dünnem Metallblech, welche in oberer Ansicht und im Verticaldurchschnitt dargestellt sind, eingefüllt und, nachdem sie mit einem gemeinschaftlichen Deckel geschlossen sind, wird der Röhrenapparat in einen hölzernen Eimer eingestellt, in welchem er um eine eiserne Axe drehbar ist. Der Eimer wird zur Hälfte mit Wasser ge-

füllt und dann ein gleiches Gewicht fein gepulverten salpetersauren Ammoniaks zugefügt, der Deckel aufgesetzt und der Röhrenapparat gedreht. Die hierdurch beschleunigte Auflösung des Salzes bindet soviel Wärme, dass das Wasser in den Röhren gefriert.

Die gebundene Flüssigkeitswärme wird wieder wahrnehmbar oder frei, wenn eine Substanz aus dem tropfbarflüssigen in den starren Zustand zurückkehrt. Daher kommt es, dass das unter den gewöhnlichen Umständen frierende Wasser die Temperatur 0° C. trotz der kälteren Umgebung so lange beibehält, als noch flüssiges Wasser im Ueberschusse vorhanden ist. Eben aus dieser frei werdenden Schmelzwärme erklärt es sich, dass die ganze Masse einer erkaltenden Flüssigkeit gewöhnlich nicht auf einmal erstarren kann. Bei der oben angegebenen Methode der Bestimmung der Schmelzwärme wird von dieser Eigenschaft flüssiger Körper, während des Erstarrens ihre Schmelzwärme wieder abzugeben, Anwendung gemacht. Für die unmittelbare Anschauung aber wird die austretende Flüssigkeitswärme nur dann auffallend, wenn das Erstarren plötzlich erfolgt. Dies tritt aber namentlich in dem Falle des sogenannten Ueberschmelzens ein. Wenn man Wasser in vollkommener Ruhe und unter etwas verstärktem Luftdruck sehr langsam erkalten lässt, so kann man es bis — 15° C. abkühlen, ohne dass es starr wird. Eine geringe Erschütterung reicht aber dann hin, die Eisbildung einzuleiten, und indem die Schmelzwärme der gebildeten starren Theile frei wird, erhöht sich die Temperatur der ganzen Masse bis auf 0° C. Eine höhere Temperatur kann begreiflich in einem Gemenge von Wasser und Eis nicht bestehen; niedriger kann sie aber auch nicht bleiben, weil der Wärmeverlust von 0° bis — 15° C. durch frei gewordene Schmelzwärme vollständig ersetzt wird, ohne dass sich die ganze Wassermasse in Eis verwandelt.

An dem krystallisirten unterschwefligsauren Natron lässt sich die beim Erstarren frei werdende Wärme sehr auffallend wahrnehmen, wenn man 200 Gramme des Salzes in einem Glaskölbchen bei etwa 50° C. vorsichtig in seinem Krystallwasser geschmolzen hat. Indem das Kölbchen auf einem schlechten Wärmeleiter langsam erkaltet, kann die geschmolzene Masse sich bei Vermeidung jeder Erschütterung bis zur Temperatur der umgebenden Luft abkühlen, ohne zu erstarren. Wirft man dann ein Stückchen des festen Salzes hinein, so wird die ganze Krystallmasse plötzlich starr unter sehr merklicher Erhitzung.

Beim Abkühlen von Legirungen bemerkt man meist ein doppeltes Stationärwerden des Thermometers, so z. B. beim Erstarren der Legirungen von Zinn und Blei, deren Schmelzpunkte S. 229 angegeben wurden. Der erste, höchste Punkt, bei welchem das Thermometer stationär wird, ist je nach dem Gewichtsverhältnisse von Zinn und Blei in der Legirung veränderlich, obgleich er niemals die Grenzpunkte von 235° und 334° C., die Schmelzpunkte des Zinns und Bleis, überschreitet, der zweite tiefste Punkt ist stets 186° C., entsprechend dem Schmelzpunkte der

Legirung von 3 Aeq. Zinn auf 1 Aeq. Blei. Man hat hieraus geschlossen, dass nur dieser Legirung der Charakter einer chemischen Verbindung zukomme und dass die übrigen Legirungen stets diese Verbindung und, darin aufgelösst, einen Ueberschuss von Zinn oder Blei enthalten. Beim Erkalten werde zuerst dieser letztere Antheil eines der beiden Metalle starr, daher das erste Stationärwerden; sodann sinke die Temperatur auf 186^0 C., wo die Verbindung von 3 Aeq. Zinn auf 1 Aeq. Blei erstarre. Aehnlich verhalten sich viele andere Legirungen.

Volumenveränderung beim Schmelzen. — Die meisten Körper erleiden im Augenblicke des Ueberganges aus dem starren in den flüssigen Zustand eine plötzliche Ausdehnung. Die Volumenvergrösserung, welche ein geschmolzener Körper im Vergleich mit der Raumerfüllung desselben Körpers bei niederer Temperatur zeigt, rührt meistens her von der starken Ausdehnung, welche der Körper schon im starren Zustande in der Nähe des Schmelzpunktes erleidet (vergl. S. 197), und von der plötzlichen Ausdehnung im Moment des Schmelzens. Bei einigen Körpern ist nur Eine dieser Ausdehnungen von beträchtlichem Werthe. Phosphor z. B. dehnt sich nahezu gleichförmig bis zum Schmelzpunkte aus und vergrössert bei dem Schmelzen (bei 44^0 C.) sein Volumen plötzlich um 3,4 Proc. (100 Volumina starren Phosphors von 44^0 C. geben 103,4 Volumina flüssigen Phosphors bei derselben Temperatur). Bei dem Wachs (vergl. S. 197) vergrössert sich das Volumen bei den Temperaturen dicht unter dem Schmelzpunkte sehr stark, im Moment des Schmelzens dagegen nur wenig (um 0,4 Proc.). Reine Stearinsäure (vergl. S. 197) dehnt sich vor dem Schmelzen weniger aus, als Wachs, aber im Moment des Schmelzens sehr stark, (um 11,0 Proc.). Solche Körper, welche im Moment des Schmelzens sich sehr stark ausdehnen, und entsprechend im Moment des Erkaltens sich sehr stark zusammenziehen, geben, in Formen gegossen, fast stets poröse Massen. — Das Eis gehört zu den wenigen Körpern, die im Moment des Schmelzens sich nicht ausdehnen, sondern geschmolzen einen kleineren Raum als im starren Zustande einnehmen. 100 Volumina Eis von 0^0 C. geben 91 Volumina Wasser von 0^0 C. Salze, welche viel Krystallwasser enthalten, wie krystallisirtes Chlorcalcium, phosphorsaures oder unterschwefligsaures Natron, dehnen sich demungeachtet im Moment des Schmelzens aus.

Sieden. Verdunsten. — Wenn man Wasser bis zum Sieden erhitzt, nimmt es, gleich wie beim Uebergang aus dem starren in den tropfbarflüssigen Zustand, eine feste Temperatur an. Bei näherer Betrachtung des Vorganges in einem Glasgefässe bemerkt man an den erhitzten Gefässwänden die Bildung von Blasen, welche die vollkommenste Aehnlichkeit mit Gasblasen besitzen und, indem sie sich in der flüssigen Masse erheben, dieselbe in Wallung versetzen, oder diejenige charakteristische Bewegung hervorbringen, welche gemeinhin mit dem

Worte Sieden bezeichnet wird. Die aufsteigenden Blasen, Dampfblasen genannt, sammeln sich in dem Raume des Gefässes oberhalb des siedenden Wassers an; sie zeigen in ihrem erhitzten Zustande eine ähnliche dünnflüssige Beschaffenheit wie die Luft, ihre Theile besitzen Ausdehnsamkeit und können vermöge dieser Eigenschaft einem äusseren Drucke, z. B. dem der Luft oder einer flüssigen Säule, Widerstand leisten. Durch Abkühlung werden sie aber alsbald wieder in flüssiges Wasser verwandelt, das sich an jedem kälteren Körper, welcher in die Dämpfe eintaucht, in Tropfen abscheidet. Das Sieden ist also eine Erscheinung, wobei das tropfbarflüssige Wasser in den elastischflüssigen Zustand, in Dampf, übergeführt wird.

Nach den Erfahrungen über die gebundene Schmelzwärme liegt das Verständniss der festen Temperatur des Siedepunktes nahe. Offenbar bedarf das Wasser, um unter dem Luftdrucke gas- oder dampfförmig werden zu können, einer gewissen Wärmemenge, welche zu derjenigen, welche es bei der Siedetemperatur ohnedies besitzt, zugefügt werden muss, die aber als gebundene Wärme durch das Thermometer nicht angezeigt werden kann und zugleich mit den Dämpfen aus der noch übrigen tropfbaren Masse entweicht.

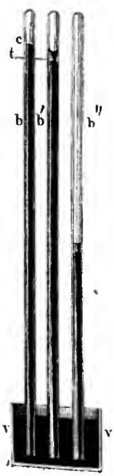
Aehnlich dem Wasser verhalten sich sehr viele andere Flüssigkeiten, vielleicht alle, welche nicht durch Erhitzen eine chemische Aenderung erfahren. Alle diese Flüssigkeiten vermögen den gasförmigen Aggregatzustand anzunehmen. Die Temperatur, bei welcher irgend eine Substanz unter dem Drucke der Luft diese Umwandlung erfährt, heisst ihr Siedepunkt. Er bildet einen eben so bestimmten physikalischen Charakter derselben, als der Schmelzpunkt. Die Wärmemenge, welche von der Gewichtseinheit der Flüssigkeit gebunden wird, indem diese bei der Temperatur des Siedepunktes in Dampf von gleicher Temperatur übergeht, heisst gebundene oder latente Verdampfungswärme.

Wenn eine Flüssigkeit in offenem Gefässe an der Luft steht, so verschwindet sie allmälig; sie geht unter diesen Umständen ebenfalls ohne künstliche Zuführung von Wärme in den dampfförmigen Zustand über, allein es erheben sich nicht Dampfblasen aus dem Inneren, sondern die Theilchen lösen sich ausschliesslich an der Oberfläche ab. Dieser Vorgang, welcher mit dem früher betrachteten der Diffusion absorbirter Gase die vollkommenste Analogie zeigt, wird Verdunstung genannt. Die Diffusion des Wassers oder die Verdunstung schreitet um so rascher fort, eine je grössere Oberfläche die Flüssigkeit der Luft darbietet; sie geht nicht von Statten, ohne dass die gebildeten Dämpfe den ganzen zu ihrem Uebergang in den elastischflüssigen Zustand erforderlichen Wärmevorrath in sich aufnehmen und binden. Aus diesem Grunde kühlen sich verdunstende Flüssigkeiten ab und ihre Temperatur muss sich bei ungestörtem Processe so weit unter diejenige der Umgebung erniedrigen, bis die von Aussen zuströmende Wärme den Betrag der gleichzeitig mit den Dämpfen entweichenden gebundenen Wärme er-

reicht hat. Man braucht nur die Hand mit Wasser oder besser noch mit etwas Aether zu befeuchten, um sogleich die Abkühlung zu empfinden, welche die Verdunstung erzeugt; man braucht nur die Kugel eines Thermometers mit einem befeuchteten Läppchen zu umhüllen, um die Verdunstungskälte an der Senkung des Quecksilbers wahrzunehmen. Ein Luftstrom, welcher die befeuchtete Stelle trifft, vergrössert die Raschheit der Verdunstung und damit den Betrag der Abkühlung. Es wäre jedoch irrig, hieraus zu schliessen, dass die Luft die verdunstende Flüssigkeit auflöse, etwa wie Wasser Salze auflöst; denn die Dampfbildung erfolgt im leeren Raume noch rascher als in der Luft, und die Bewegung der Luft wirkt nur infofern, als mit ihr die über der feuchten Stelle gebildete Dampfatmosphäre entfernt wird, welche durch ihre Anhäufung dem Diffusionsgesetze gemäss die weitere Verdunstung verlangsamt und bei einer gewissen, mit der Temperatur veränderlichen Spannung und Dichte des Dampfes sie endlich ganz hemmen würde.

Die aus den Flüssigkeiten sich erhebenden Dämpfe haben zwar ein Expansivvermögen, ähnlich wie die Gase. können sich daher, so lange ihnen keine Wärme entzogen wird, unbeschränkt ausdehnen; allein durch Abkühlung unter eine gewisse, von ihrer Spannkraft abhängige Temperatur, sowie durch Verdichtung bis zu einem gewissen, von ihrer Temperatur abhängigen Druck, treten sie in den tropfbarflüssigen Zustand zurück. Hat man eine Dampfmasse so weit verdichtet, dass der bezeichnete elastische Gegendruck erreicht ist, so hat jede weitere Zusammendrückung einen Niederschlag von Flüssigkeit zur Folge, ohne dass der noch übrige Dampf seine Dichtigkeit und Spannkraft nur im Geringsten vermehren konnte. Man sagt daher, der Dampf habe das **Maximum der Spannkraft**, oder auch den **Sättigungszustand** für die gegebene Temperatur erreicht. Wird eine im Spannungsmaximum befindliche Dampfmasse abgekühlt, so findet ebenfalls ein Niederschlag von Flüssigkeit statt, und der noch übrige Dampf vermag einem äusseren Drucke nicht mehr dieselbe Spannkraft entgegenzusetzen, wie vor der Abkühlung.

Fig. 262.



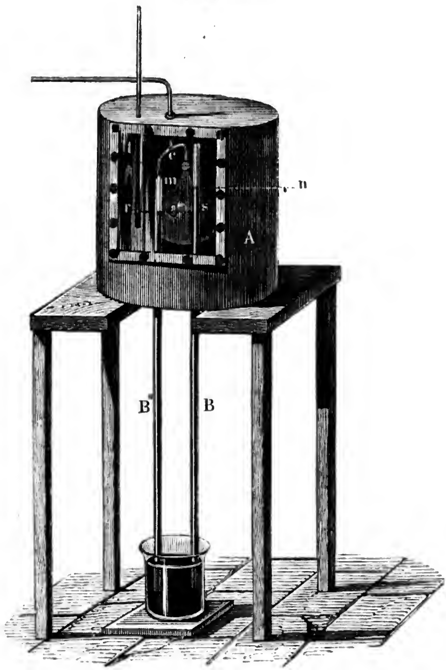
Wenn man neben einander drei Barometer in dasselbe Quecksilbergefäss aufstellt, Fig. 262, und dann in das zweite Rohr etwas luftfreies Wasser, in das dritte etwas Aether aufsteigen lässt, so nimmt der Dampf dieser Flüssigkeiten bald das der herrschenden Lufttemperatur entsprechende Maximum der Spannkraft an, und die gegen den Quecksilberstand im ersten Barometer eintretende Depression des Spiegels in den beiden anderen giebt ein Maass jenes Maximums, wobei nur noch die Wirkung der kleinen noch übrigen Schicht flüssigen Wassers oder Aethers in Abzug zu bringen ist.

Die Messungen der Spannkräfte des Wasserdampfes

im Maximum ist für einen weiten Spielraum der Temperaturen von verschiedenen Physikern mit grosser Sorgfalt ausgeführt worden. Die für niedere Temperaturen angewendeten Methoden gründen sich darauf, dass ein Dampf in einem abgeschlossenen Raume, welcher in seinen verschiedenen Theilen ungleiche Temperaturen besitzt, keine höhere Spannkraft annehmen kann, als der niedrigsten dieser Temperaturen entspricht, weil jeder Ueberschuss von Dampf, welcher die Spannkraft zu erhöhen vermöchte, an der kühleren Stelle sofort in tropfbarflüssiger Form niedergeschlagen wird.

In dem Blechgefässe *A*, Fig. 263, ist die vordere Wand mit einer

Fig. 263.



Oeffnung versehen, welche mit einer aufgekitteten Platte von Spiegelglas geschlossen ist. Durch den Boden dringen zwei in das nämliche Quecksilbergefäss tauchende Barometerröhren, deren eine oben geschlossen ist, während die andere mit dem Ballon *C* von etwa 1 Liter Gehalt in Verbindung steht. Von dem Verbindungsrohre zweigt sich bei *c* ein Rohr ab, welches mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden kann. In dem Ballon *C* ist ein dünnwandiges mit ausgekochtem Wasser gefülltes

Glaskügelchen eingeschlossen. Nachdem der Ballon möglichst luftleer gemacht, dann wieder mit zuvor durch Chlorcalcium streichender Luft gefüllt und diese Operation sehr häufig wiederholt worden ist, kann der innere Raum als trocken gelten, und wenn nochmals ausgepumpt ist, kann aus dem Unterschiede der Quecksilberstände *mn* und *rs* in den Barometern *B* und *B'* die Spannkraft der noch zurückbleibenden Luft zwischen denjenigen Temperaturgrenzen, für welche der Apparat gebraucht werden soll, bestimmt werden. Nachdem hierauf mittelst glühender Kohlen, welche dem Ballon *C* von Aussen genähert werden, das eingeschlossene Glaskügelchen zersprengt ist, füllt sich der Ballon und die Kammer des Barometers *B'* mit Dampf. Um die Spannkraft desselben in der Nähe von 0° C., oder bei niederen Temperaturen zu messen, ist es ausreichend, nur den Ballon in entsprechender Weise abzukühlen, z. B. mit schmelzendem Schnee oder einer Kältemischung zu umgeben. Für höhere Temperaturen muss nicht nur der Ballon, sondern der ganze denselben umschliessende Raum mit klarem Wasser gefüllt werden. Mittelst einer unter dem Boden des Gefässes gehaltenen Spirituslampe lassen sich dann verschiedene Temperaturen, so lange sie nicht 60° C. überschreiten, lange Zeit hindurch ganz beständig erhalten. Bei jeder derselben nimmt der Dampf, wenn Wasser im Ueberschuss in den Ballon gebracht worden war, das entsprechende Maximum seiner Spannkraft an. Die Temperatur selbst wird durch das neben dem Ballon angebrachte Thermometer angezeigt, vorausgesetzt, dass die den Ballon umgebenden Massen in steter Bewegung erhalten werden, damit sie in allen ihren Theilen eine gleiche Temperatur behaupten.

Das beschriebene Verfahren ist auch auf andere Flüssigkeiten anwendbar, selbst dann, wenn nur geringe Mengen derselben zu Gebote stehen. Nur dürfen die Temperaturen bei allen diesen Versuchen nicht über 60° C. hinausgehen, weil von da ab eine hinlänglich homogene Mischung der verschieden warmen Schichten des Wassers unthunlich wird, so dass man nicht mehr voraussetzen kann, dass das neben dem Ballon angebrachte Thermometer die Temperatur des Dampfes angebe.

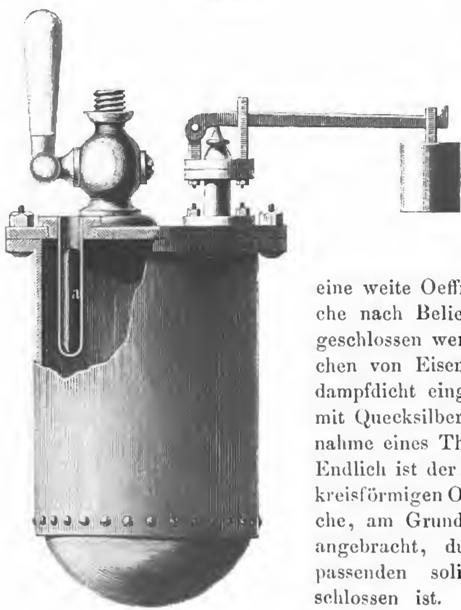
Die Methoden, das Spannungsmaximum der Dämpfe, insbesondere des Wasserdampfes bei höheren Temperaturen zu ermitteln, laufen entweder darauf hinaus, dass man die Flüssigkeit in einem abgeschlossenen, vollkommen luftleeren Raume verdampfen lässt, und zugleich mit der Temperatur der aus überschüssiger Flüssigkeit gebildeten Dämpfe den Druck bestimmt, welchen sie ausüben, oder auch, dass man die Flüssigkeit unter verschiedenen Pressungen zum Sieden bringt und ihren jedesmaligen Siedepunkt aufs Genaueste zu ermitteln sucht. Es wird unten (S. 242) auf das zweite dieser Verfahren näher eingegangen werden.

Im Inneren einer flüssigen Masse bilden sich erst dann Dampfblasen, die Flüssigkeit kommt also dann zum S i e d e n, wenn die Temperatur hoch genug ist, damit das Maximum der Spannung dem auf der Flüssigkeit lastenden Luftdrucke gleich wird. Der Siedepunkt ist also nur inso-

fern als eine unveränderliche physikalisehe Eigenschaft einer Substanz zu betrachten, als dabei ein bestimmter Luftdruck zu Grunde gelegt wird. Am Spiegel des Meeres unter dem Drucke von 760^{mm} siedet das reine Wasser bei 100° C., in Quito, 2908 Meter über der Meeresfläche, wo der mittlere Barometerstand 527^{mm} beträgt, siedet das Wasser unter diesem Drucke bei 90,1°, eine Temperatur, welche zum Garkochen, d. i. zum Erweichen mancher Substanzen schon zu niedrig ist. Das Maximum der Dampfspannung bei 90,1° ist hiernach 527^{mm}. Auf dem Gipfel des Montblanc, in einer Höhe von 4772 Meter, bei 417^{mm} Luftdruck siedet das Wasser bei 84° C. Bringt man Wasser von 50° C. unter die Glocke der Luftpumpe und verdünnt rasch die Luft, so sieht man das Sieden beginnen, wenn der Druck auf 92^{mm} gesunken ist. Es wird von dieser Erfahrung eine nützliche Anwendung auf das Eindampfen solcher Flüssigkeiten gemacht, welche einen bei höherer Temperatur sich ändernden Bestandtheil enthalten, wie viele Aufgüsse oder ausgepresste Säfte von Pflanzen.

Andererseits kann man durch Verstärkung des Luftdruckes den Siedepunkt des Wassers über 100° C. erhöhen. Wenn man an dem Manometer beobachtet, dass die über dem Wasser stehende Luft auf die doppelte Spannung der Atmosphäre, auf $2 \cdot 760^{mm}$ gebracht ist, so bedarf es einer Temperatur von 121° C., um das Wasser zum Sieden zu bringen.

Fig. 264.



Dieselbe Wirkung, wie die über dem Wasser stehende verdichtete Luft, äussert verdichteter Wasserdampf. In dem Deckel des Dampfkessels, Fig. 264, ist eine weite Oeffnung angebracht, welche nach Belieben mit einem Hahn geschlossen werden kann; ein Röhrchen von Eisenblech, in den Deckel dampfdicht eingelassen, ist theilweise mit Quecksilber gefüllt und zur Aufnahme eines Thermometers bestimmt. Endlich ist der Deckel noch mit einer kreisförmigen Oeffnung versehen, welche, am Grunde eines hohlen Conus angebracht, durch einen in diesen passenden soliden Metallkegel geschlossen ist. Letzterer, das Si-

cherheitsventil, kann durch das in der Figur sichtbare Laufgewicht verschieden stark belastet werden. Wird nun zunächst das im Kessel befindliche Wasser erhitzt, während der Dampf bei geöffnetem Hahn freien Abzug hat, so kommt das Wasser bei 100° C. zum Sieden. Schliesst man den Hahn, so steigt die Temperatur sowie entsprechend der Dampfdruck, bis das Sicherheitsventil gehoben wird. Erst wenn der Dampf durch dieses entweicht, geräth das Wasser ins Kochen. Der Papin'sche Topf oder Digestor fällt im Wesentlichen mit der beschriebenen Einrichtung zusammen; er diente seinem Erfinder Papin, solche Substanzen, welche sich bei 100° C. noch nicht erweichen, in Wasser von höherer Temperatur (150° bis 200° C.) gar zu kochen.

Wenn der Dampf einer Flüssigkeit zwar Abzug hat, allein nur durch eine im Verhältniss zum Siedegefässe kleine Oeffnung, so steigert sich die Spannung im Inneren und der Siedepunkt wird erhöht. Es ist dies eine wohl zu beachtende Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen.

Werden Flüssigkeiten in Gefässen bis in die Nähe des Siedepunktes von Unten erhitzt, so bilden sie oft da, wo sie mit dem bereits stärker erhitzten Boden des Gefässes in Berührung stehen, Dampfblasen, welche, in die oberen, noch kälteren Schichten der Flüssigkeit aufsteigend, wieder verdichtet werden. Das bei dieser Verdichtung entstehende Geräusch wird als das Singen der heissen Flüssigkeit bezeichnet.

Befindet sich die ganze in einem Gefässe enthaltene Flüssigkeit im Siedezustande, so bilden sich am Boden Dampfblasen nicht nur unter dem Drucke der Atmosphäre, sondern auch noch unter demjenigen der über ihnen stehenden Flüssigkeitssäule. Das Sieden findet am Boden, weil unter stärkerem Drucke, auch bei etwas höherer Temperatur statt, als in höher gelegenen Schichten der Flüssigkeit. Indem die unten gebildeten Dampfblasen in jene höheren Schichten aufsteigen, nehmen sie gleichzeitig an Volumen zu.

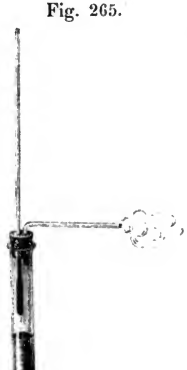
Bei dem Erhitzen einer Flüssigkeit in verschiedenen Gefässen, nimmt dieselbe oft, bis sie zum Sieden gelangt, eine verschiedene Temperatur an. Wasser kocht in Metallgefässen nahezu bei 100° C., in Glasgefässen ein bis mehre Grade höher. Namentlich, wenn die Wandungen des Glasgefässes sehr glatt (ohne vorstehende Ecken oder Spitzen) sind, und vor dem Einbringen der Flüssigkeit sorgfältig (durch Behandlung mit Schwefelsäure und vollkommenes Ausspülen) gereinigt wurden, ist der Siedepunkt des Wassers (bis um 6° C.) höher, als der normale. Das Sieden tritt in einem solchen Falle immer plötzlich und stossweise, namentlich bei Erschütterungen des Gefässes ein, und ein in die Flüssigkeit gebrachtes Thermometer zeigt bei jeder plötzlichen Dampfentwickelung eine Temperaturerniedrigung an. Das Eintreten eines abnormen Siedepunktes und das sogenannte stossweise Kochen erklärt man gewöhnlich aus der grossen Adhäsion der Flüssigkeit zu den Gefässwänden, welche der Dampfbildung hindernd in den Weg tritt. An den Spitzen oder Ecken starrer, mit erhitzter Flüssigkeit in Berührung ste-

hender Körper erfolgt die Dampfbildung leichter, als an glatten Flächen. Das Einbringen von eckigen Körpern (Glasstücken z. B.) und namentlich spitzigen und eckigen Stücken solcher Substanzen, welche geringere Adhäsion zu der Flüssigkeit haben (Stücke Metalldraht, Metallfeilicht) vermag in vielen Fällen dem stossweisen Kochen vorzubeugen. Geht ein Luftstrom durch die bis zum Siedepunkte erhitzte Flüssigkeit, so findet an den durchstreichenden Luftblasen stets Dampfbildung statt und die Flüssigkeit kann sich nur wenig über ihren normalen Siedepunkt erhitzen. Für Versuche im Kleinen genügt es oft, um dem Eintreten eines abnormen Siedepunktes und stossweisem Kochen vorzubeugen, Stücke reiner Kohle (wenn diese auf die angewendete Flüssigkeit nicht verändernd einwirkt) mit Platindraht umwunden in die Flüssigkeit zu geben. Die am Boden liegende Kohle giebt bei dem Sieden der Flüssigkeit langsam die von ihr absorbirt gewesene Luft (vergl. S. 212) aus und die Luftblasen leiten eine stetige Dampfbildung ein.

Entschiedener und stetiger als durch die Adhäsion des Wassers an die Gefässwände wird der Siedepunkt desselben durch die chemische Anziehung beigemischter Salze erhöht. Gesättigte Chlornatriumlösung z. B. (40 Thle. Chlornatrium auf 100 Thle. Wasser enthaltend) siedet bei 108 bis 109° C., gesättigte Lösung von salpetersaurem Kali (335 Thle. Salz auf 100 Thle. Wasser enthaltend) siedet bei 116° C.

Mag der Siedepunkt einer Flüssigkeit durch die Adhäsion der Gefässwände oder durch Beimischung fixer Salze erhöht worden sein, so besitzen doch erfahrungsgemäss die aufsteigenden Dämpfe immer die Temperatur, bei welcher ihre Spannkraft den Druck der Luft das Gleichgewicht hält, also die von Wasser bei 760^{mm} Druck die Temperatur von 100° C. Man wird daher bei Siedepunktsbestimmungen das Thermometer, wo dies irgend ausführbar ist, nicht in die siedende Flüssigkeit selbst, sondern in den Strom heisser Dämpfe tauchen lassen.

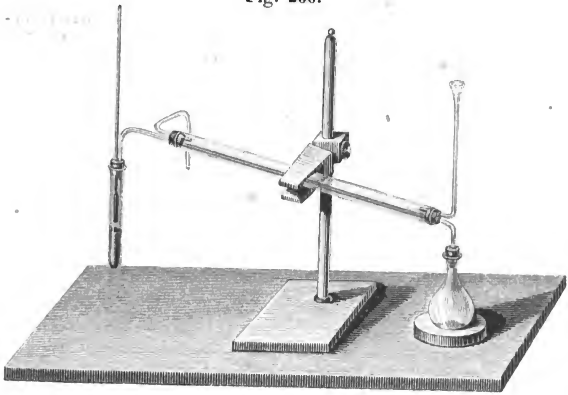
Fig. 265.



Wenn der Siedepunkt einer Flüssigkeit bestimmt werden soll, von welcher nur kleine Mengen zu Gebote stehen, so bedient man sich eines Probirröhrchens als Siedegefäss. Der Kork, welcher dasselbe schliesst, ist doppelt durchbohrt, Fig. 265, durch die eine Bohrung geht das Thermometer, durch die andere ein im rechten Winkel umgebogenes Glasrohr, welches zur Ableitung der Dämpfe dient. Will man die verdampfende Flüssigkeit wieder gewinnen, so muss mit dem angegebenen Apparate ein Kühlrohr und eine lose daran gestellte Vorlage, Fig. 266, verbunden werden. Wenn man das Thermometergefäss in die siedende Flüssigkeit selbst eintauchen lässt, sucht man das Eintreten eines abnormen Siedepunktes und

stossweisen Kochens durch die Seite 240 angegebenen Mittel zu verhindern.

Fig. 266.



Die folgende Tabelle enthält die Siedepunkte einiger Flüssigkeiten.

Substanzen.	Siedepunkt.	Substanzen.	Siedepunkt.
Stickoxydul	— 105°	Wasser	+ 100°
Kohlensäure	— 78	Salpetersäure (specif. Gew. 1,42)	120
Cyan	— 22	Terpenthinöl	157
Schweflige Säure	— 10	Schwefel	320
Chloräthyl	+ 11	Schwefelsäure (specif. Gew. 1,843)	326
Aether	35	Quecksilber	360
Schwefelkohlenstoff	47		
Alkohol	78		

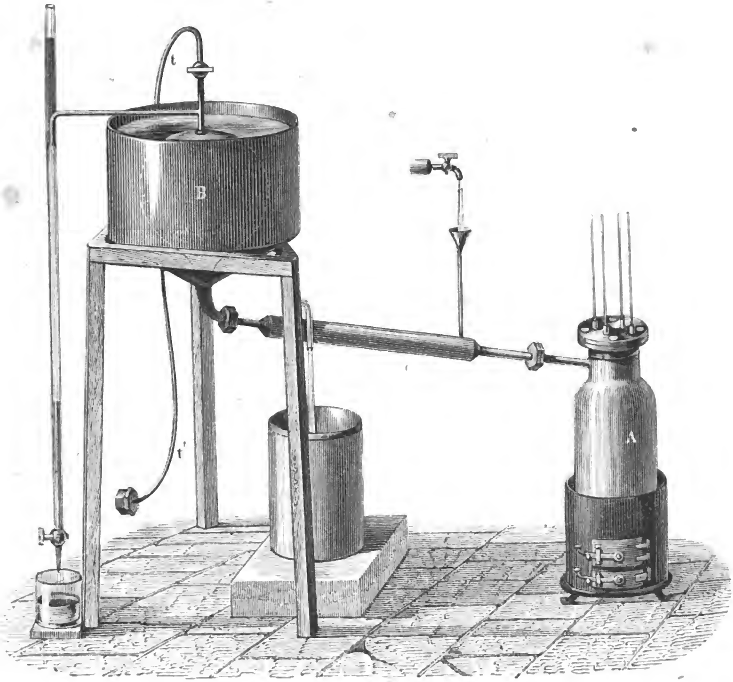
Ueber den Siedepunkt von Gemengen vergl. S. 247 und den Abschnitt: Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem Siedepunkte.

Spannkräfte. — Die aus einer siedenden Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe besitzen diejenige Temperatur, bei welcher ihr Spannungsmaximum dem herrschenden Atmosphärendrucke gleichkommt. Von diesem Satze hat Regnault Anwendung gemacht, um das Maximum der Spannung der Wasserdämpfe im lufterfüllten Raume zwischen den Temperaturen 42° und 230° C. zu messen. Den kleineren der zu diesem Zwecke

angewendeten Apparate, welcher zur Messung der Spannkräfte zwischen 42° und 150° C. diente, stellt Fig. 267 dar.

Durch den Deckel des kupfernen Siedegefässes *A* gehen zwei eiserne Röhren bis beinahe auf den Boden des Gefässes, zwei andere bis in die

Fig. 267.



Mitte desselben hinab. Sie sind theilweise mit Quecksilber gefüllt und bestimmt, vier Thermometer aufzunehmen, deren zwei die Temperatur der siedenden Flüssigkeit, zwei andere die des Dampfes zu beobachten gestatten. Die sich entwickelnden Dämpfe werden in einem vorgelegten Kühlrohre verdichtet und fliessen in das Siedegefäss zurück. Das Kühlrohr mündet in einen Ballon *B*, welcher durch das Rohr *tt'* mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden kann, um die Luft entweder zu verdünnen, wenn man die Spannkräfte für die Temperaturen unter 100° C. bestimmen will, oder zu verdichten, wenn es sich um die Messung des Spannungsmaximums bei höheren Temperaturen handelt. Der Ballon, welcher zudem von Wasser umgeben ist, welches ihn auf der Temperatur der umgebenden Luft erhält, steht durch ein zweites Rohr

mit einem Manometer mit offenem Schenkel in Verbindung, in welchem also der im Ballon und im Siedegefäss herrschende Luftdruck einfach durch den Niveauunterschied der beiden Quecksilberspiegel gemessen wird. Das mit dem grösseren Siedeapparat in Verbindung stehende Manometer hatte eine Höhe von 22 Meter, war also zur Messung der Spannungen bis zu 30 Atmosphären geeignet.

Wenn das Sieden bei gegebenem Luftdrucke einmal eingeleitet ist, so erhalten sich die Thermometer des Siedegefässes Stunden lang constant und die kleinste Veränderung, welche man am Luftdrucke, bei verdünnter Luft z. B. durch momentanes Oeffnen des Hahnes *r*, anbringt, drückt sich alsbald in der Veränderung des Thermometerstandes im Siedegefässe aus.

Die folgende Tafel (S. 244) enthält die Spannkräfte des Wasserdampfes, für die Temperaturen von — 32° bis + 230° C., wie sie nach der eben beschriebenen Methode und nach dem S. 236 besprochenen Verfahren für niedrigere Temperaturen gefunden wurden. t bedeutet die Temperatur (nach dem Luftthermometer), E das Maximum der Spannkraft in Millimetern, D den Druck bei solcher Spannung auf 1 Quadratcentimeter Fläche, in Kilogrammen ausgedrückt.

Es sind sehr zahlreiche empirische Formeln aufgestellt worden, um die Abhängigkeit der Spannung des Wasserdampfes von der Temperatur, für welche eine vollständige theoretische Begründung noch mangelt, auszudrücken. Die folgende Formel, welche wenigstens eine theilweise theoretische Ableitung für sich hat, schliesst sich ziemlich nahe an Regnault's Resultate im ganzen Umfange der Versuchstemperaturen an:

$$p^{\alpha} = \beta\left(1 + \frac{\gamma}{\tau}\right); \; log\ p = \frac{1}{\alpha}\, log\ \beta + \frac{1}{\alpha}\, log\left(1 + \frac{\gamma}{\tau}\right).$$

Es bedeutet hierin p die Dampfspannung, τ die Temperatur von einem 274° C. unter dem Eispunkte gelegenen Punkte aus gezählt, so dass, wenn t die Temperatur nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise bedeutet, $\tau = t + 274$ ist; α, β und γ sind Constanten, deren Zahlenwerthe aus den Versuchsresultaten abgeleitet werden müssen. Für die Resultate Regnault's, welche in der auf der folgenden Seite stehenden Tabelle mitgetheilt sind, erhält die obige Formel folgende numerische Bestimmung:

$$log\ p = 7{,}96295 + 45{,}64125\ log\left(1 - \frac{84{,}58462}{\tau}\right).$$

t	E	D	t	E	D
— 32°	0,320	0,00043	+ 40°	54,906	0,07465
— 30	0,386	0,00052	45	71,391	0,09706
— 25	0,605	0,00082	50	91,982	0,12505
— 20	0,927	0,00126	55	117,478	0,15972
— 15	1,400	0,00190	60	148,791	0,20323
— 10	2,093	0,00285	65	186,945	0,25417
— 5	3,113	0,00423	70	233,093	0,31692
0	4,600	0,00625	75	288,517	0,39227
+ 1	4,940	0,00671	80	354,643	0,48217
2	5,302	0,00721	85	433,041	0,58877
3	5,687	0,00773	90	525,450	0,71440
4	6,097	0,00829	95	633,778	0,86168
5	6,534	0,00888	100	760,000	1,03330
6	6,998	0,00951	105	906,410	1,23236
7	7,492	0,01019	110	1075,370	1,4621
8	8,017	0,01090	115	1269,410	1,7259
9	8,574	0,01166	120	1491,280	2,02755
10	9,165	0,01246	125	1743,88	2,37098
11	9,792	0,01331	130	2030,28	2,76037
12	10,457	0,01422	135	2353,73	3,20013
13	11,162	0,01518	140	2717,63	3,69490
14	11,908	0,01619	145	3125,55	4,24950
15	12,699	0,01727	150	3581,23	4,86904
16	13,536	0,01840	155	4088,56	5,55881
17	14,421	0,01961	160	4651,62	6,32434
18	15,357	0,02088	165	5274,54	7,17127
19	16,346	0,02222	170	5961,66	8,10547
20	17,391	0,02365	175	6717,43	9,13302
21	18,495	0,02515	180	7546,39	10,2601
22	19,659	0,02673	185	8453,23	11,4930
23	20,888	0,02840	190	9442,70	12,8383
24	22,184	0,03016	195	10519,63	14,3025
25	23,550	0,03202	200	11688,96	15,8923
26	24,988	0,03397	205	12955,66	17,6145
27	26,505	0,03604	210	14324,80	19,4760
28	28,101	0,03821	215	15801,33	21,4835
29	29,782	0,04049	220	17390,36	23,6439
30	31,548	0,04289	225	19097,04	25,9643
35	41,827	0,05687	230	20926,40	28,4515

Die folgende Tabelle enthält die Dampfspannungen einiger anderen Flüssigkeiten in Millimetern Quecksilber:

t	Alkohol.	Aether.	Schwefelkohlenstoff.	Chloroform.	Terpenthinöl.
− 21°	3,12	—	—	—	—
− 20	3,34	69,2	—	—	—
− 16	—	—	58,8	—	—
− 10	6,50	113,2	79,0	—	—
0	12,73	182,3	127,3	—	2,1
+ 10	24,08	286,5	199,3	130,4	2,3
20	44,0	434,8	298,2	190,2	4,3
30	78,4	637,0	434,6	276,1	7,0
40	134,1	913,6	617,5	364,6	11,2
50	220,3	1268,0	852,7	524,3	17,2
60	350,0	1730,3	1162,6	738,0	26,9
70	539,2	2309,5	1549,0	976,2	41,9
80	812,8	2947,2	2030,5	1367,8	61,2
90	1190,4	3899,0	2623,1	1811,5	91,0
100	1685,0	4920,4	3321,3	2354,6	134,9
110	2351,8	6249,0	4136,3	3020,4	187,3
116	—	7076,2	—	—	—
120	3207,8	—	5121,6	3818,0	257,0
130	4331,2	—	6260,6	4721,0	347,0
136	—	—	7029,2	—	—
140	5637,7	—	—	—	462,3
150	7257,8	—	—	—	604,5
152	7617,3	—	—	—	—
160	—	—	—	—	777,2
170	—	—	—	—	989,0
180	—	—	—	—	1225,0
190	—	—	—	—	1514,7
200	—	—	—	—	1865,6
210	—	—	—	—	2251,2
220	—	—	—	—	2690,3
222	—	—	—	—	2778,5

Beim Sieden unter gleichem Luftdrucke, z. B. bei 760mm Barometerstand, sind natürlicher Weise die Dampfspannungen aller Flüssigkeiten gleich. Dalton glaubte annehmen zu können, dass auch in gleichem

Temperaturabstande vom Siedepunkte die Gleichheit der Dampfspannung noch fortbestehe. Dies ist jedoch nicht strenge richtig. So sind z. B. die Dampfspannungen 24° C. über dem Siedepunkte

bei Aether	Alkohol	Schwefelkohlenstoff	Wasser	Terpenthinöl
bei 60°	bei 102°	bei 71°	bei 124°	bei 181°
1730,3^mm^	1800^mm^	1597^mm^	1690,8^mm^	1258^mm^

Man wird daher jenen Satz nur bei geringem Abstande von dem Siedepunkte und in erster Annäherung als gültig annehmen können.

Der hohe Siedepunkt des Quecksilbers (360° C.) und die damit zusammenhängende äusserst niedrige Dampfspannung dieser Flüssigkeit bei den gewöhnlichen Lufttemperaturen machen es unnöthig, an den Barometerbeobachtungen eine Correction wegen der Spannung der Quecksilberdämpfe anzubringen. Bei 25° C. beträgt die Spannung kaum $^1/_{50}$, bei 100° C. nur etwa $^1/_2$ Millimeter.

Dämpfe und Gase haben zwar den elastischflüssigen Zustand mit einander gemein; dennoch werden aber beide Bezeichnungen nicht in gleichem Sinne gebraucht. Dämpfe nennt man die in den elastischflüssigen Zustand übergeführten Substanzen dann, wenn dieselben den ihnen dargebotenen Raum bis zur Sättigung (vergl. S. 235) erfüllen. Sie werden darum durch die geringste Abkühlung oder Steigerung des Druckes zu tropfbaren Flüssigkeiten condensirt. Gase nennt man elastischflüssige Substanzen dann, wenn sie den ihnen dargebotenen Raum nicht zur Sättigung erfüllen, so dass Temperaturerniedrigungen oder Steigerungen des Druckes dieselben erst in Dämpfe und dann in den tropfbarflüssigen Zustand überführen, wofern der letztere Zustand überhaupt hergestellt werden kann. Es folgt aus dieser Erklärung von selbst, dass die nämliche Substanz, je nach der Höhe von Temperatur und Druck, als Dampf oder als Gas sich verhalten kann. Als Dampf folgt sie dem Mariotte'schen Gesetze bei Verminderung des Raumes nicht; sie wird, wenn die Temperatur constant erhalten wird, und der Sättigungszustand wirklich erreicht ist, bei Verkleinerung des Raumes nicht an Spannkraft zunehmen, sondern sich theilweise tropfbar niederschlagen, während der übrig bleibende Dampf dieselbe Spannkraft beibehält, wie vor der Verkleinerung des Raumes. Gase, welche ihrem Condensationspunkte nahe gebracht werden, verhalten sich wie Dämpfe, sie folgen dem Mariotte'schen Gesetze bei weiterer Verminderung des Raumes oder Steigerung des Druckes nicht mehr (vergl. S. 167).

Wenn bei einer bestimmten Temperatur ein Gas mit Dampf gesättigt, gleichzeitig aber der Raum auf unveränderter Grösse erhalten wird, so nimmt die Spannkraft des Gases genau oder annähernd um so viel zu, als bei der gegebenen Temperatur die Spannkraft des Dampfes in unvermischtem Zustande beträgt. Gesetzt, ein gewisses Volumen trockenen Gases stehe bei 25° C. unter dem Drucke von 600^mm^ Quecksilberhöhe, so wird dieselbe Menge Gas, bei derselben Temperatur mit

Wasserdampf gesättigt und auf dem früheren Volumen erhalten, einer Quecksilbersäule von 623,6^{mm} das Gleichgewicht halten, da die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes bei 25^0 C. einer Quecksilberhöhe von 23,6^{mm} entspricht. Dasselbe Volumen, welches eine gewisse Menge Gas trocken unter dem Drucke B erfüllt, nimmt sie, mit Wasserdampf bei derselben Temperatur gesättigt, unter dem Drucke $B + e$ ein, wo e die Spannkraft des bei dieser Temperatur gesättigten Wasserdampfes bedeutet. Wenn man umgekehrt den Druck B' beobachtet hat, unter welchem ein mit Wasserdampf gesättigtes Gas ein gewisses Volumen erfüllt, kann man schliessen, dass dieselbe Menge Gas in trockenem Zustande bei derselben Temperatur das nämliche Volumen unter dem Drucke $B = B' - e$ erfüllen würde.

Das angeführte Verhalten der Dämpfe im gaserfüllten Raume erklärt, warum geringe Gasmengen, welche aus heissem Wasser emporsteigen, verhältmässig grosse Dampfmengen mit sich fortreissen, folglich den Verdampfungsprocess ungemein begünstigen können.

Bei dem Wasser weichen die Maxima der Dampfspannung im luftleeren und im lufterfüllten Raume nicht oder doch nur äusserst wenig von einander ab. Merklicher aber treten die Unterschiede bei flüchtigeren Flüssigkeiten hervor.

Bei 33,6^0 C. nimmt der Aether im Vacuum eine Dampfspannung von 726^{mm}, in der Luft dagegen nur von 705,1^{mm} an.

Die Spannungen der Dämpfe, welche sich aus Gemengen flüchtiger Flüssigkeiten im geschlossenen Raume von constanter Grösse bilden, sind nur dann der Summe der Dampfspannungen der Gemengtheile genau oder sehr nahe gleich, wenn diese sich nicht gegenseitig lösen; ersteres ist z. B. bei Gemengen von Wasser mit Benzol, mit Schwefelkohlenstoff oder Chlorkohlenstoff der Fall. — Von Gemengen solcher flüchtiger Flüssigkeiten, welche einander in mehr oder weniger beträchtlichen, aber nicht in allen Verhältnissen lösen, ist nur dasjenige aus Aether und Wasser untersucht. Die Dampfspannung des Gemenges erreichte kaum diejenige des Aethers allein. — Bei solchen Flüssigkeiten endlich, welche sich in allen Verhältnissen lösen, ist die Dampfspannung des Gemenges sogar kleiner als diejenige der flüchtigeren Substanz, oft nur wenig grösser als diejenige des weniger flüchtigen Gemengtheiles.

Dichte des Wasserdampfes. — Die Methoden, nach welchen die Dichte des Wasserdampfes, sowie der Dämpfe anderer Flüssigkeiten bestimmt werden, sind in dem Abschnitte über specifisches Gewicht abgehandelt.

Diese Methoden geben als unmittelbares Resultat nur, wie viel mal schwerer oder leichter ein gewisses Volumen gesättigten Dampfes ist, als ein gleiches Volumen Luft, dies aber nur für eine bestimmte, meist über dem Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeit gelegene Tempera-

tur. Um vergleichbare Zahlen zu haben, berechnet man daraus die Dampfdichte, wie sie bei 0° C. und 760^mm Druck sein würde, wenn 1) die Dämpfe auch im Maximum der Dichte dem Mariotte'schen Gesetze folgten, und wenn 2) dieselben, bei 760^mm Druck auf 0°C. erkaltet, sich nicht theilweise als Flüssigkeit niederschlügen, sondern wie permanente Gase sich zusammenzögen. Unter diesen Voraussetzungen bleibt das Verhältniss der Dichte eines Dampfes zu derjenigen der Luft bei allen Pressungen und Temperaturen dasselbe. So ist der Wasserdampf z. B. $^5/_8$ oder genauer 0,623mal so dicht, als Luft bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck.

Da die Spannungen des Wasserdampfes mit wachsender Temperatur rasch zunehmen, so muss auch das Verhältniss der Dampfdichte zu der des Wassers von 0° C. sich mit der Temperatur sehr merklich ändern. Bei 100° C. und 760^mm Druck ist das Gewicht von 1 Cubikcentimeter atmosphärischer Luft, ausgedrückt in Grammen (nach der S. 209 angegebenen Formel), = 0,00094639, also diejenige des Wasserdampfes = 0,623 . 0,00094639 = 0,00058962. Um hieraus das Gewicht eines gleichen Volumens Wasserdampf im Spannungsmaximum bei 0° C. zu berechnen, hat man den eben gefundenen Werth im Verhältniss $\frac{4,6}{760}$ der Spannkräfte des Wasserdampfes bei 0° und bei 100° C. zu verkleinern und ferner im Verhältniss $\frac{273 + 100}{273}$ wegen der Temperatur zu vergrössern; man erhält daher:

$$\frac{4,6}{760} \cdot \frac{373}{273} \cdot 0,00058962 = 0,0000048758$$

für die gesuchte Grösse. Wasser, bei 100° C. in Dampf verwandelt, vergrössert sein Volumen $\frac{1}{0,00058962} = 1696$mal; dagegen bei 0° C. in Dampf verwandelt $\frac{1}{0,0000048758} = 205093$mal.

Die folgende Tabelle giebt die Spannungen des Wasserdampfes in Millimetern Quecksilber und das Gewicht von 1 Cubikmeter gesättigten Dampfes in Grammen, für die Temperaturen zwischen 0° und 30° C., und zwar in Intervallen von 5 zu 5° C. an:

Temperatur	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
Spannkraft	4,600	6,534	9,165	12,699	17,391	23,550	31,548
Gewicht von 1 Cubikmeter .	4,876	6,801	9,376	12,761	17,179	22,874	30,116

Aus theoretischen Betrachtungen, welche sich auf den Grundsatz der Aequivalenz zwischen Wärme und mechanischer Arbeit stützen,

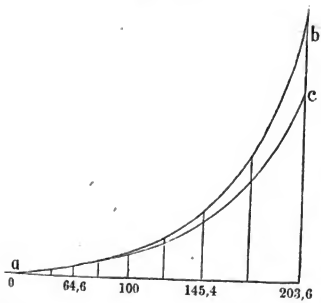
scheint hervorzugehen, dass die Wasserdämpfe im Maximum der Dichte sich nicht so verhalten, wie bei obiger Rechnung vorausgesetzt wurde, so dass, wenn die Dichte 0,623 als für 0° C. gültig angenommen wird, für höhere Temperaturen sich folgende Verhältnisse der Dichte des Wasserdampfes zur Dichte der Luft ergeben:

0° C.	50° C.	100° C.	150° C.	200° C.
0,623	0,631	0,645	0,666	0,698

Es fehlt indess noch an experimenteller Bestätigung dieser theoretischen Ableitungen.

Die folgende Figur 268 versinnlicht in der Curve *ab* das Anwachsen der Spannkräfte des Wasserdampfes mit steigender Temperatur, durch die Curve *ac* das Anwachsen der Dampfdichte. Die Temperaturen sind als Abscissen, die Spannkräfte als Ordinaten aufgetragen und die Maasse sind so gewählt, dass beide Curven für 100° C. eine gemeinschaftliche Ordinate haben, welche in der Curve der Spannkräfte den Druck von 760mm, in der Curve der Dichten den Werth 0,00058962 repräsentirt. Die Spannkräfte wachsen rascher als die Dichten, weil sie nicht nur durch die Vermehrung der Masse des Dampfes, sondern auch durch die mit der Temperaturerhöhung eintretende Vergrösserung seiner specifischen Elasticität verstärkt werden.

Fig. 268.



Das rasche Zunehmen der Dichte lässt voraussetzen, dass man durch Erhöhung der Temperatur einen Punkt erreichen könne, bei welchem der Dampf gleiche Dichte mit der Flüssigkeit haben würde, aus welcher er gebildet ist. In diesem Falle würde keine weitere Steigerung des Druckes den Dampf oder das Gas in den tropfbarflüssigen Zustand zurückführen, während dies durch eine geringe Temperaturerniedrigung bewirkt werden könnte. Cagniard-Latour hat in starken Glasröhren Wasserdämpfe dargestellt, welche nur viermal so viel Raum einnahmen, als die Flüssigkeit. Noch leichter waren so dichte Dämpfe aus flüchtigeren Flüssigkeiten zu erhalten. Alkoholdämpfe nahmen nur den dreifachen, Aether- und Schwefelkohlenstoffdämpfe nur den doppelten Raum ein wie die betreffenden Flüssigkeiten.

Latente Verdampfungswärme. — Die Messung der Wärmemenge, welche 1 Kilogramm Wasser bedarf, um sich in Dampf von gleicher Temperatur zu verwandeln, ist nach der Mengungsmethode ausgeführt worden. Indem man Wasser, ähnlich wie bei Bestimmung der

Dampfspannungen, unter verschiedenen Pressungen, welche mittelst einer Verdünnungs- oder Verdichtungsluftpumpe hergestellt wurden, sieden liess, gewann man Dämpfe von verschiedenen Temperaturen, welche in Kühlgefässe geleitet wurden, die im Inneren von Wassercalorimetern angebracht waren. In diesen Kühlgefässen verdichteten sich die Dämpfe vollständig, und das gebildete tropfbarflüssige Wasser konnte mittelst eines am unteren Ende des Kühlgefässes befindlichen Hahns vollständig abgelassen und dann gewogen werden, während aus der Anfangs- und Endtemperatur des gleichfalls abgewogenen Calorimeterwassers die Anzahl von Wärmeeinheiten sich berechnen liess, welche die Dämpfe bei ihrer Verdichtung abgegeben hatte. Um zu verhindern, dass sich die Dämpfe auf ihrem Wege nach dem Calorimeter abkühlen, war das Zuleitungsrohr von einem weiteren Rohre umschlossen; dieses füllte sich mit Dämpfen aus demselben Siedegefässe, durch welches das innere Rohr gespeist wurde, und das in dem Zwischenraume niedergeschlagene Wasser floss nach einem zur Seite befindlichen Condensator ab.

Auf diese Weise wurde die Verdampfungswärme bei höheren Temperaturen bis zu 230° C. bestimmt. Unter 100° C. konnten die Versuche nur etwa bis zu 60° C. fortgesetzt werden, weil bei niederer Temperatur ein stetig fortdauerndes Sieden nicht mehr zu erhalten war. Für die Temperaturen, zwischen 0° und 16° C. etwa, leistete ein anderes Verfahren bessere Dienste, darin bestehend, dass eine abgewogene Menge Wasser aus einem in das Calorimeterwasser versenkten Gefässe unter niederem Luftdruck in eine von Kältemischung umgebene Vorlage abdestillirt und die Temperaturerniedrigung bestimmt wurde, welche das Calorimeterwasser bei diesem Processe erfuhr.

Durch die vereinte Anwendung der beiden angeführten Methoden wurden die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Resultate erhalten. Die vorletzte Spalte enthält die Anzahl Wärmeeinheiten, welche erforderlich sind, 1 Kilogramm Wasser von 0° C. in Dampf von t^0 zu verwandeln, die letzte Spalte dagegen diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, 1 Kilogramm Wasser von t^0 in Dampf derselben Temperatur zu verwandeln, also die eigentliche Verdampfungswärme, welche aus den unmittelbaren Versuchsresultaten der vorletzten Spalte berechnet wird, indem man die aus der bekannten specif. Wärme des Wassers abgeleiteten Wärmemengen in Abzug bringt, welche verwendet werden, 1 Kilogramm Wasser von 0° C. auf t^0 zu erwärmen.

t	Spannkraft.	Totalwärme.	Verdampfungs-wärme.	t	Spannkraft.	Totalwärme.	Verdampfungs-wärme.
0°	4,60	606,5	606,5	120°	1491,28	643,1	522,3
10	9,16	609,5	599,5	130	2030,28	646,1	515,1
20	17,39	612,6	592,6	140	2717,63	649,2	508,0
30	31,55	615,7	585,7	150	3581,23	652,2	500,7
40	54,91	618,7	578,7	160	4651,62	655,3	493,6
50	91,98	621,7	571,6	170	5961,66	658,3	486,2
60	148,79	624,8	564,7	180	7546,39	661,4	479,0
70	233,09	627,8	557,6	190	9442,70	664,4	471,6
80	354,64	630,9	550,6	200	11688,96	667,5	464,3
90	525,45	633,9	543,5	210	14324,80	670,5	456,8
100	760,00	637,0	536,5	220	17390,36	673,6	449,4
110	1075,37	640,0	529,4	230	20926,40	676,6	441,9

Zufolge eines von Watt aufgestellten und durch die Versuche mehrer anderer Physiker bestätigten Gesetzes müsste die Totalwärme eine für alle Temperaturen constante Grösse sein. Dieses Gesetz wird indessen durch die obigen Resultate nicht bestätigt, noch viel weniger aber die von Southern aufgestellte Behauptung, dass die eigentliche Verdampfungswärme, also der Werth in der letzten Spalte, bei allen Temperaturen gleich bleibe.

Aus dem Grundsatze der Aequivalenz zwischen Wärme und mechanischer Arbeit in Verbindung mit obigen Resultaten lässt sich schliessen, dass gesättigter Wasserdampf in einem für die Wärme undurchdringbaren Gefässe auf ein kleineres Volumen gebracht, nicht etwa sich theilweise niederschlagen, sondern vielmehr sich soweit erwärmen muss, dass er sich vom Sättigungspunkte entfernt, dass hingegen bei plötzlicher Volumenvergrösserung gesättigten Dampfes ein Theil desselben sich tropfbar niederschlagen muss.

Die Bestimmung der Verdampfungswärme einiger anderen Flüssigkeiten schien zu einer interessanten Gesetzmässigkeit zu führen, insofern die Verdampfungswärmen (W) nahe umgekehrt proportional den Dampfdichten (D) sich verhielten, wonach also die Verdampfungswärmen für gleiche Volumina verschiedener Dämpfe gleich wären. Die Abweichungen indessen, welche sich bei Erweiterung des Beobachtungsmaterials ergeben haben, sind zu beträchtlich, um etwa nur in Beobachtungsfehlern ihre Erklärung finden zu können. So hat man z. B. folgende Werthe:

	Siedepunkt.	Verdampfungswärme.	Dampfdichte.	Product WD.
Terpenthinöl . . .	157°	68,73	4,765	327,5
Wasser	100	536,5	0,623	334,24
Alkohol	78	208,92	1,60	334,27
Essigäther	74	105,8	3,067	324,5
Holzgeist	66,5	263,86	1,11	292,9
Aether	35	91,11	2,58	235,1

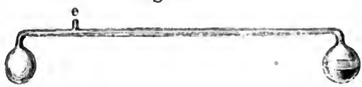
Wenn eine Flüssigkeit ohne äussere Wärmezufuhr sich in Dampf verwandelt, und dies kann in der That bei jeder Temperatur geschehen, so ist darum die Wärmemenge, welche 1 Kilogramm Dampf aufnimmt, nicht geringer; die Flüssigkeit muss aber dann diese Wärme aus ihrem eigenen Vorrath an freier Wärme schöpfen, daher der abkühlende Einfluss der Verdunstung. Dieser ist es, welcher auch bei hoher Lufttemperatur der Zugluft die erfrischende Wirkung verleiht, da durch den Wechsel der Luft die Verdunstung gefördert wird; daher im Gegentheil das drückende Gefühl der Schwüle, auch bei geringerer Hitze, wenn die Luft mit Wasserdampf gesättigt und somit die Verdunstung auf der Oberfläche der Haut gehemmt ist. Die Frische der Obstfrüchte, so lange sie noch am Baume hängen, beruht wesentlich auf der Verdunstung. Es ist bekannt, dass man in Spanien das Trinkwasser beträchtlich unter die Lufttemperatur abkühlt, indem man es in poröse Thongefässe (die Alcarazzas) füllt, durch deren Wände es langsam sickert, um auf der Oberfläche zu verdunsten. Wenn man eine Thermometerkugel in Baumwolle hüllt und diese mit Aether befeuchtet, so kann man das Thermometer unter gleichzeitiger Einwirkung eines starken Luftstromes bis unter 0° C. sinken sehen. Wählt man anstatt des Aethers eine noch flüchtigere Flüssigkeit, Schwefelkohlenstoff oder flüssige schweflige Säure, und bringt das Thermometer unter die Glocke der Luftpumpe, so lässt sich bei raschem Auspumpen selbst das Quecksilber zum Gefrieren bringen. Wasser gefriert leicht im luftverdünnten Raume, wenn man einige Gramme davon in ein Uhrglas bringt, dieses mit wenigen Berührungspunkten auf ein weites, offenes, concentrirte Schwefelsäure enthaltendes Gefäss stellt, das Ganze dann unter die Glocke einer guten Luftpumpe bringt und auspumpt. Im fast luftleer gewordenen Raume saugt die Schwefelsäure die gebildeten Dämpfe begierig ein und unterhält hierdurch eine rasche Verdunstung.

Ein einfaches Mittel, Wasser durch seine eigene Verdunstung zum Gefrieren zu bringen, bietet auch der sogenannte Kryophor, Fig. 269.

In die eine Kugel dieses aus Glas angefertigten Apparates wird Wasser gebracht und, während die Röhre bei e noch offen ist, durch

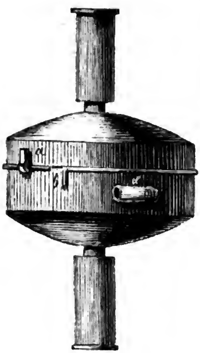
Kochen des Wassers alle Luft aus dem Apparate verjagt, dieser dann bei *e* mittelst des Löthrohrs geschlossen. Lässt man nun alles Wasser in eine Kugel zusammenlaufen, taucht die andere hierauf in eine Kältemischung, so erfolgt wegen der hier stattfindenden Verdichtung der Dämpfe eine so rasche Verdunstung, dass das Wasser in der ersten Kugel gefriert.

Fig. 269.



Die Verdunstungskälte hat als Mittel gedient, solche Gase, welche durch vereinte Anwendung von Druck und Abkühlung zu tropfbaren Flüssigkeiten verdichtet worden waren, selbst in starrer Aggregatform zu erhalten. Wenn man flüssige Kohlensäure in eine Büchse, Fig. 270, durch das Röhrchen *d* einströmen lässt, während der Dampf oder das Gas durch eine siebförmige Durchbrechung in der Mitte der beiden Decken einen Ausweg findet, so ist die Abkühlung durch die Verdampfung so bedeutend, dass man beim Oeffnen der Büchse beträchtliche Quantitäten starrer Kohlensäure in derselben vorfindet. Ungeachtet diese starre Kohlensäure unter gewöhnlichem Luftdrucke eine Temperatur von nur — 77° bis — 79° C. (— 78° C. des Luftthermometers nach Regnault) besitzt, so dauert doch ihre Verdunstung mit hinlänglicher Schnelligkeit fort, um die Masse bis zur vollständigen Verflüchtigung im starren Zustande und bei jener niedrigen Temperatur zu erhalten. Um die starre Kohlensäure, welche für sich eine sehr lockere, flockige Masse bildet, zur Abkühlung anderer Körper zu benutzen, mengt man ihr etwas Aether bei, welcher bei dieser niedrigen Temperatur flüssig bleibt und daher eine innigere Berührung mit dem abzukühlenden Körper vermittelt. Das in Natterer's Apparat (vergl. S. 171) verdichtete Stickoxydul hält sich tropfbarflüssig an freier Luft besser, als starre Kohlensäure. Ein in die Flüssigkeit getauchtes Thermometer sank auf — 105° C. und aus der Flüssigkeit herausgezogen, sank es noch weiter auf — 115° C., indem es sich mit einer Kruste von starrem Stickstoffoxydul überzog. Faraday brachte Quecksilber in einem weissglühenden Platintiegel zum Gefrieren, indem er starre Kohlensäure mit Aether befeuchtet in den Tiegel warf und in das rasch verdampfende Gemenge Quecksilber in einem Metallschälchen eintauchte.

Fig. 270.



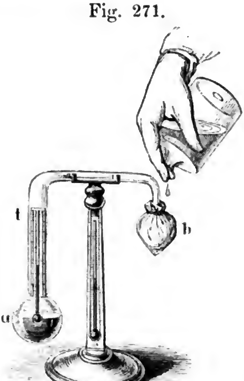
Die atmosphärische Luft enthält in Folge der Verdunstung der Gewässer an der Oberfläche der Erde zu jeder Zeit und in jeder bis jetzt erreichten Höhe Wasserdampf, dessen quantitatives Verhältniss durch die

Bewegung der atmosphärischen Schichten, sowie durch den Wechsel der Temperatur den mannigfaltigsten Aenderungen unterliegt. Ein Zustand vollständiger Sättigung der Luft mit Dampf kann darum nur local und niemals auf lange Dauer eintreten. Es ist sehr häufig von Interesse, den Sättigungsgrad oder die Spannkraft, seltener die Gewichtsmenge des atmosphärischen Dampfes in einem bestimmten Luftvolumen, zu kennen. Die Instrumente, welche zur Erreichung des gedachten Zweckes benutzt werden, heissen Hygrometer.

Ein directes und zugleich sehr scharfes Messverfahren beruht auf dem Vermögen verschiedener austrocknenden Substanzen, der Luft, mit welcher sie in Berührung kommen, alle Feuchtigkeit bis auf den letzten Rest zu entziehen. Mit Hülfe eines Aspirators (S. 182) lässt man ein bestimmtes Quantum atmosphärischer Luft durch ein Glasrohr gehen, welches mit Chlorcalciumstücken, oder mit gröblich zerschlagenem und mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtetem Bimsstein gefüllt ist. Der Gewichtsunterschied vor und nach dem Versuche bestimmt das Gewicht des Dampfgehaltes der Luft, woraus sich dann die Spannkraft durch Rechnung ableiten lässt (vergl. S. 248). Diese Methode ist, obwohl genau, doch so zeitraubend, dass man sie selten und nur bei Fundamentalbestimmungen anwendet.

Bei mehren anderen Hygrometern benutzt man die Eigenschaft der Körper, bei fortgesetzter Abkühlung in dampfhaltiger Luft, sich endlich mit Thautropfen zu beschlagen. Die Temperatur, bei welcher diese Erscheinung eintritt, der sogenannte Thaupunkt, fällt mit derjenigen zusammen, bei welcher der vorhandene Wasserdampf sein Spannungsmaximum erreicht. Hat man also durch behutsame Abkühlung eines geeigneten Körpers, am besten einer blanken Metallfläche, den Moment der beginnenden Thaubildung erfasst, so erübrigt nur noch, in der Tabelle S. 244 die dieser Temperatur entsprechende Spannkraft aufzusuchen. Unter den nach diesem Principe eingerichteten Instrumenten bietet sich als das zweckmässigste das in Fig. 271 abgebildete Daniell'sche Hygrometer.

Fig. 271.



Es besteht aus einer gekrümmten Röhre *t*, welche in zwei Kugeln endigt. Die Kugel *a* ist vergoldet, oder mit einer dünnen glänzenden Platinschicht überzogen und theilweise mit Aether gefüllt, die Kugel *b* mit einem Läppchen umwickelt, welches mit Aether befeuchtet wird, um durch die hierdurch eintretende Abkühlung der Kugel *b* die Verdampfung des Aethers in *a* und somit auch die Abkühlung dieser Kugel einzuleiten. Ein Thermometer, dessen Gefäss in den in *a* enthaltenen Aether

taucht und dessen Stiel in der Röhre *t* sichtbar ist, sinkt in Folge der Abkühlung von *a* und man kann somit den Punkt beobachten, bei welchem der erste zarte Thau auf der glänzenden Metallfläche bemerkbar wird.

Bei 0° C. und 760^mm^ Druck wiegt 1 Liter atmosphärischer Luft 1293,2 Milligrm. Gesetzt man habe die Temperatur der Luft = 20° C., den Thaupunkt = 14° C., den Barometerstand = 750^mm^ beobachtet, so würde man das Gewicht von 1 Liter Luft finden (die Dampfspannung bei 14° C. = 11,9^mm^),

ohne Berücksichtigung der Feuchtigkeit:

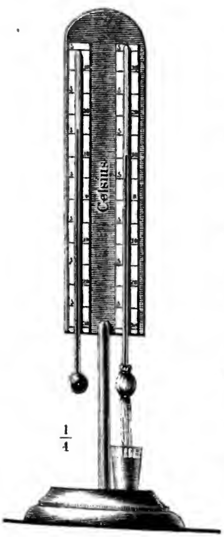
$$\frac{750}{760} \cdot \frac{273}{273 + 20} \cdot 1293{,}2 = 1191{,}2^{\mathrm{mgr}}$$

mit Berücksichtigung der Feuchtigkeit:

$$\frac{(738{,}1 + 0{,}623 \,.\, 11{,}9)}{760} \cdot \frac{273}{273 + 20} \cdot 1293{,}2 = 1184{,}1^{\mathrm{mgr}}$$

Bequemer als die genannten Instrumente ist das August'sche Psychrometer, da dasselbe zur Ermittelung der in der Luft enthaltenen Wassermenge nur die Ablesung zweier Thermometer erfordert. Die beiden Thermometer sind, wie Fig. 272 zeigt, an einem gemeinschaftlichen Stativ angebracht, die Kugel des einen ist mit einem Leinwandläppchen umgeben, welches durch capillare Aufsaugung befeuchtet erhalten wird. Dieses Thermometer zeigt, weil ihm durch Verdunstung Wärme entzogen wird, eine niedrigere Temperatur als das andere an, welches die Temperatur der Luft angiebt. Nur dann, wenn die Luft bei der herrschenden Temperatur mit Feuchtigkeit gesättigt wäre, würden beide Thermometer gleichen Stand haben. Es ist aber einleuchtend, dass der Unterschied ihrer Anzeigen um so auffallender werden muss, je weniger Wasserdampf die Luft bereits enthält und je mehr folglich die an der nassen Thermometerkugel vorbeistreichenden Luftmengen aufnehmen können, bis sie mit Wasserdampf gesättigt sind. Zur Bestimmung der atmosphärischen Dampfspannung aus der Temperaturdifferenz beider Thermometer dient die folgende Formel:

Fig. 272.



$\frac{1}{4}$

$$e = e' - 0{,}00077\,(t - t')\,b,$$

in welcher *e* die gesuchte Spannkraft, *e'* das der Temperatur des nassen Thermometers entsprechende Spannungsmaximum, *t* — *t'* die Temperaturdifferenz, *b* den herrschenden Barometerstand bedeuten. Es sei z. B. *b* = 750^mm^,

$t = 15^0$ C., $t' = 10^0$ C. beobachtet worden, so ist nach S. 244 $e' = 9{,}165$, also $e = 9{,}165 - 2{,}887 = 6{,}278$. Eigentlich bedarf die Constante des zweiten Theilsatzes obiger Formel für jeden Standort dieses Hygrometers einer besonderen Feststellung durch Controlversuche mittelst eines der vorher beschriebenen Instrumente. Da jedoch die zu erwartende Verbesserung einige Zehntel eines Millimeters selten übersteigt, so wird man mit der gegebenen Zahl gewöhnlich ausreichen.

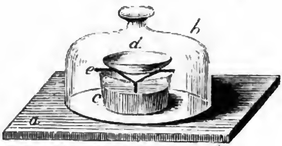
In dem vorhergehenden Beispiele fand man die wirkliche Dampfspannung der Luft $= 6{,}278^{mm}$, welche einem Thaupunkte von nahe $4{,}5^0$ C. entspricht. Bei ganz gesättigter Luft hätte die Spannung der Temperatur 15^0 C. entsprechen oder $12{,}699^{mm}$ betragen müssen. Die in einem gegebenen Raume eingeschlossenen Gewichtsmengen eines Gases oder Dampfes verhalten sich bekanntlich wie ihre Spannkräfte; das Verhältniss $\frac{6{,}278}{12{,}699}$ (sehr nahe $= 1/2$) nennt man daher den Feuchtigkeitsgrad der Luft in dem gegebenen Falle; die Luft war halb mit Wasserdampf gesättigt.

Der Wasserdampf ist derjenige Bestandtheil der Atmosphäre, welcher dem Uebergang in die tropfbarflüssige Aggregatform am nächsten liegt. Er wird darum auch vorzugsweise an der Oberfläche starrer Körper verdichtet und von porösen Substanzen verschluckt, um so mehr, je näher er dem Sättigungspunkte steht. Namentlich sind viele organische Substanzen stark hygroskopisch. Holz quillt auf, es vergrössert sein Volumen merklich durch die Aufnahme atmosphärischer Feuchtigkeit, es schwindet bei trocknerer Luft. Die Absorptionsfähigkeit der meisten Körper gegen den Wasserdampf der Luft hängt weniger von der absoluten vorhandenen Dampfmenge, als vielmehr von dem Sättigungsgrade ab.

Trockenapparate. — Bei der Analyse, namentlich von porösen Substanzen, ist es ebenso erforderlich, dass dasjenige Wasser, welches nicht in chemischer Verbindung enthalten ist, sondern z. B. als hygroskopische Feuchtigkeit nur äusserlich anhängt, entfernt sei, als es bei der Analyse wasserhaltiger Verbindungen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser verdampfen lassen (verwittern, z. B. Glaubersalz oder Sodakrystalle), wichtig ist, dass sie mit dem ganzen ihnen zukommenden Wassergehalt der Analyse unterworfen werden. Zur Entfernung hygroskopischer Feuchtigkeit genügt es oft, die Substanz in einem abgeschlossenen trockenen Raume, welcher zugleich einen den Wasserdampf absorbirenden Körper enthält (unter einer Glasglocke z. B., welche auf eine Glasplatte dicht aufschliesst und ein Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure enthält, Fig. 273) längere Zeit verweilen zu lassen, bis ihr Gewicht constant bleibt. Letzteres wird durch wiederholte Wägungen constatirt, und um hierbei das Wiederanziehen von Feuchtigkeit zu verhindern, muss das die Substanz enthaltende Gefäss mit einem Deckel verschlossen werden, welcher den freien Zutritt der Luft abhält. Bei

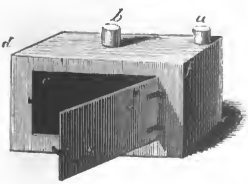
Anwendung kleinerer Mengen Substanz trocknet man dieselbe zweckmässig in einem Uhrglase, welches man dann, wenn man die Substanz aus dem Trockenraume herausnimmt, mit einem zweiten gleich grossen und genau auf das erste aufschliessenden Uhrglase schliesst. In anderen Fällen ist Trocknen im luftverdünnten Raume (unter der Glocke der Luftpumpe, gleichfalls über Schwefelsäure, damit diese die entweichende Feuchtigkeit absorbire) oder bei höherer Temperatur nöthig. Durch beide Mittel kann indessen auch Wasser, welches unter gewöhnlichen Umständen (bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdrucke) in fester chemischer Verbindung in der Substanz enthalten ist, ausgetrieben werden, was z. B. bei krystallisirten Substanzen oft an dem Mattwerden der vorher glänzenden Krystallflächen erkannt werden kann.

Fig. 273.



Die Mittel, Substanzen durch Temperaturerhöhung frei von hygroskopischem Wasser oder überhaupt von einem bestimmten und constanten Grad der Trockenheit zu erhalten, geben die sogenannten Trockenbäder ab. Ein häufig angewendetes Trockenbad, für Temperaturen von 100° C. oder darüber, ist in Fig. 274 dargestellt; es ist aus Metallblech mit doppelten Wänden angefertigt, kann durch die Oeffnung *b* mit Wasser, zum Trocknen bei 100° C.*), oder mit Oel, für Trocknen bei höheren Temperaturen, gefüllt werden und wird über Kohlenfeuer erhitzt. Ein in *a* mittelst eines Korkes eingesetztes Thermometer giebt die Temperatur der Flüssigkeit an, die auch der innere Raum hat, welcher, nachdem die zu trocknende Substanz eingebracht ist, verschlossen gehalten wird.

Fig. 274.



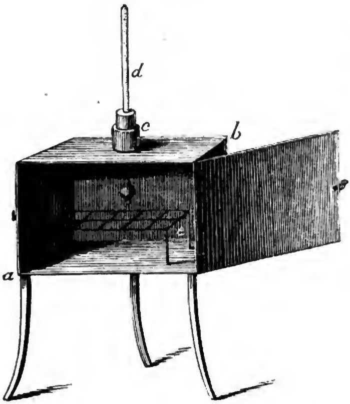
Auch ein Luftbad, aus hartgelöthetem Kupferblech, wie Fig. 275 (a. f. S.) etwa, verfertigt, findet Anwendung; es wird durch eine untergesetzte Weingeist- oder Oellampe geheizt.

Bei den genannten Trockenbädern findet ein Entweichen der ausgetriebenen Feuchtigkeit nach Aussen nur durch den unvollkommenen Verschluss des inneren Raumes statt. Rascher wird das Austrocknen bewirkt, wenn man einen trockenen Luftstrom über die Substanz leitet,

*) Dieser Trockenapparat kann auch über der Blase, in welcher Wasser destillirt wird, angebracht werden, so dass stets auf 100° C. erhitzte Dämpfe in dem Zwischenraume der Wände circuliren und diese Temperatur im inneren Raume unterhalten.

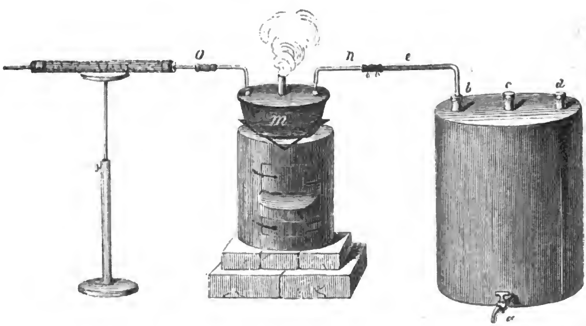
während diese bis zu derjenigen Temperatur erhitzt ist, für welche alles

Fig. 275.



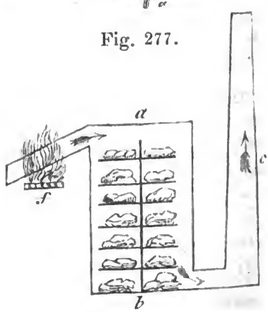
nicht mehr chemisch gebundene Wasser ausgetrieben werden soll. Fig. 276 zeigt eine rasch wirkende Vorrichtung dieser Art; die zu trocknende Substanz wird in das Glasrohr *m* gebracht und durch ein Bad, dessen Temperatur durch ein eingesenktes Thermometer gemessen werden kann (zur Herstellung der Temperatur von 100° C. dient siedendes Wasser), erhitzt, während ein Strom in dem vorgelegten Chlorcalciumrohr getrockneter Luft mittelst eines Aspirators (vergl. S. 183) über die Substanz geleitet wird. Wird eine Sub-

Fig. 276.



stanz bei dem Trocknen durch den Sauerstoff der Luft verändert, so leitet man einen Strom eines indifferenten Gases, welches vorher von Feuchtigkeit befreit wurde, über dieselbe, während sie in ähnlicher Weise in ein Gefäss *omn* eingeschlossen, einer höheren Temperatur ausgesetzt ist. — Zum Trocknen grösserer Mengen von Substanzen leistet die Trockenstube, Fig. 277, gute Dienste, in welcher zwar die Luft nicht

Fig. 277.



von Feuchtigkeit befreit, aber doch erwärmt über die Substanzen hinstreicht. Die bei *f* erhitzte Luft geht über die im Raume *a b* auf vielen horizontalen Lagern geschichtete Substanz und zieht, mit der aufgenommenen Feuchtigkeit beladen, durch den Schornstein *c* ab. Die auf dem obersten Lager befindliche Substanz wird von der heissesten und trockensten Luft getroffen und auf diesem Lager wird der gewünschte Grad von Austrocknung jeder Schicht, indem man die untere allmälig nach Oben vorrücken lässt, endlich erreicht.

Dampfheizung. — Die Wärme, welche das Wasser aufnimmt, indem es sich bei 100° C. in Dampf verwandelt, kann in verschiedener Weise nutzbar gemacht werden. Wie zur Heizung von Trockenräumen, deren bereits gedacht wurde, kann sie auch zur Zimmerheizung, sowie zum Erhitzen von Flüssigkeiten dienen, welche ins Kochen gebracht werden sollen. — Für die erstere Anwendung werden die Dämpfe in Leitungsröhren, in welchen man eine Verdichtung durch Abkühlung möglichst zu verhüten sucht, nach den Räumen geführt, welche geheizt werden sollen. Dort treten sie in weitere Röhren mit innen rauher, aussen geschwärzter Oberfläche, welche zur reichlichen Verdichtung der Dämpfe und zur Ausstrahlung der Wärme vorzüglich geeignet sind. Die Luft, welche die Röhren umgiebt, nimmt die freiwerdende Verdampfungswärme auf, und das gebildete Wasser wird zum Kessel zurückgeleitet.

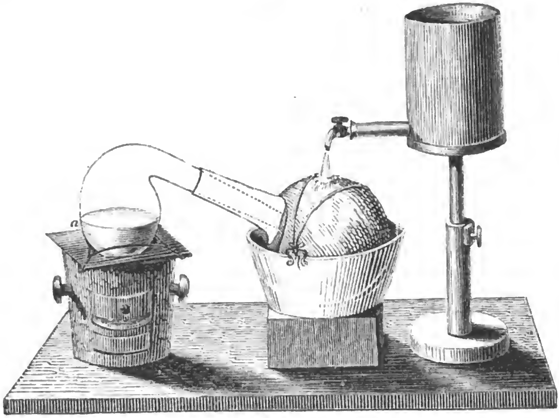
Um Wasser mittelst heisser Dämpfe zur Siedhitze zu bringen, ist es am zweckmässigsten, die Dämpfe unmittelbar in das Wasser treten zu lassen, da so am sichersten alle Wärme der Dämpfe gewonnen wird. Lässt man z. B. 1 Kilogrm. Dampf von 100° C., welches 637 Wärmeeinheiten enthält, in 5,37 Kilogrm. Wasser von 0° C. eintreten, so kommen auf jedes der nun vorhandenen 6,37 Kilogrm. Wasser 100 Wärmeeinheiten, die ganze Masse ist also zur Siedhitze erwärmt.

Destillation. — Die Destillation hat zum Zweck, leichter flüchtige Substanzen durch Einwirkung der Wärme von schwerer flüchtigen zu trennen, entweder um die ersteren für sich in flüssiger Form wieder zu gewinnen, oder um bei der Entfernung der zu verflüchtigenden Substanz den Einfluss der Luft auf das Rückständige zu hindern, welcher bei dem Verdampfen in offenen Schalen sich bemerkbar machen könnte.

Der Destillationsapparat besteht wesentlich aus einem Gefässe, in welchem die Verwandlung der zu verflüchtigenden Substanz in Dampf vorgenommen wird (z. B. einer Retorte), und der Vorlage, in welcher die wieder verdichtete Flüssigkeit sich sammelt. Die zur Verdichtung nöthige Abkühlung wird manchmal durch Erkalten der Vorlage selbst bewirkt. Fig. 278 (a. f. S.) zeigt eine derartige Vorrichtung, bei welcher der Hals der Retorte unmittelbar in die Vorlage einmündet und die letztere durch einen Strom kalten Wassers, welches sich auf ihrer Oberfläche mittelst eines aufgelegten Netzes oder Stückes groben Zeuges oder Fliess-

papiers ausbreitet, sowie durch kaltes Wasser, in welches sie eingesenkt ist, kalt gehalten wird. Da die kugelförmigen Vorlagen eine im Ver-

Fig. 278.



hältniss zu ihrem Cubikinhalte nur kleine Oberfläche besitzen, ist diese Art der Verdichtung der verflüchtigten Substanz nur bei solchen Körpern zulässig, deren Dämpfe durch verhältnissmässig schwächere Abkühlung verdichtet werden, oder sie wird bei solchen angewendet, deren ätzende Beschaffenheit die Anwendung weiterer Verbindungsmittel, wie Korke und dergl., ausschliesst. — Mangelhafter Verdichtung der Dämpfe durch dichte Verbindung der Vorlage mit der Retorte vorbeugen zu wollen, ist im Allgemeinen nicht rathsam, da die Erhöhung der Spannung im Inneren durch die nicht verdichteten Dämpfe zu Unfällen Veranlassung geben kann. Auch kann die vollständigste Abkühlung unter den gedachten Umständen immer nur die aus der Dampfbildung, nicht aber die aus der Erhitzung der im Apparate befindlichen Luft hervorgehende Spannung verhüten.

Besser ist es immer, wo irgend zulässig, die Dämpfe zu verdichten, ehe sie in die Vorlage gelangen. Zu den zweckmässigsten Kühlapparaten gehört der in den Figuren 279 und 280 dargestellte. Zwischen das Siedegefäss und die Vorlage ist eine Glasröhre eingeschaltet, welche wasserdicht durch ein mit Wasser gefülltes Kühlrohr hindurchgeht, in dessen unteres Ende man kaltes Wasser einfliessen lässt, während an dem oberen Ende erwärmtes Wasser abläuft. Fig. 279 zeigt das Kühlrohr, wie es für Destillationen in grösserem Maassstabe aus Blech hergestellt ist; Fig. 280 dasselbe, wie man es sammt der eingesetzten Destillationsröhre leicht aus verschieden weiten Glasröhren und Korken zusammenstellen kann. Der Dampf wird da, wo die Destillationsröhre in das Kühlrohr eintritt, verdichtet und erwärmt dabei die hier befind-

lichen oberen Wasserschichten. Diese werden durch Zufluss von kaltem Wasser, am unteren Ende durch das dort eingefügte Trichterrohr, fort-

Fig. 279.

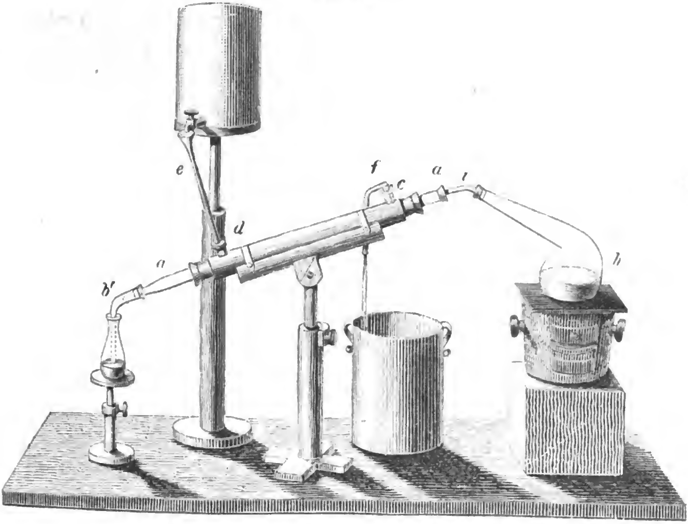
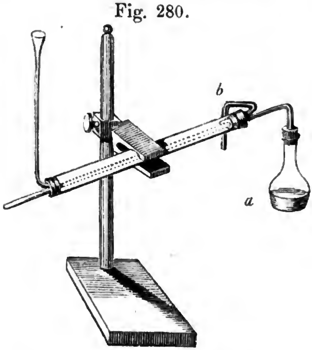


Fig. 280.



während in dem Maasse, als sie sich erwärmen, verdrängt und durch kälteres Wasser ersetzt. Das in dem unteren Theile des Kühlrohres enthaltene kalte Wasser vervollständigt, wenn nöthig, die Verdichtung der überdestillirenden Flüssigkeit.

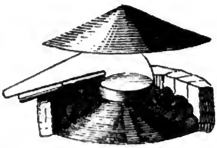
Bei Destillationen in grösserem Maassstabe dienen oft Siedegefässe (Blasen) von Metall und andere Vorrichtungen, die entwickelten Dämpfe möglichst zu verdichten. Eine specielle Beschreibung dieser Vorrichtungen soll indessen hier nicht gegeben werden.

Auf die Destillationsgefässe wirkt die Hitze fast immer vorzugsweise von Unten ein. An den oberen, durch die Luft abgekühlten Stellen des Siedegefässes verdichtet sich schon etwas Flüssigkeit, die in das Siedegefäss zurückfliesst. Damit alles einmal in Dampf Verwandelte erst im Kühlrohre verdichtet werde und in die Vorlage fliesse, die Destillation somit rascher vor sich gehe, schützt man oft den oberen Theil des Siede-

gefässes durch eine Haube von starkem Papier (Fig. 281), Eisenblech oder gebranntem Thon vor dem Zutritt kälterer Luft.

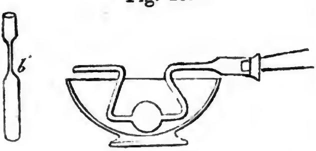
Bei stossweisem Kochen einer Flüssigkeit kann diese umhergeschleudert und theilweise, ohne in Dampf verwandelt zu sein, in die Verdichtungsröhre und in die Vorlage gespritzt werden. Die Mittel zur Verhütung dieses Uebelstandes wurden S. 240 angegeben. Manchmal tritt das stossweise Kochen erst im Verlauf der Destillation ein, wenn sich der Boden des Siedegefässes mit einer aus der concentrirter werdenden Flüssigkeit abgeschiedenen Substanz bedeckt. Bei der Rectification der englischen Schwefelsäure, wobei sich oft schwefelsaures Bleioxyd abscheidet, verfährt man deshalb zweckmässig so, dass man die Retorte in die Oeffnung eines oben abgeschnittenen Kegels von Eisenblech setzt (Fig. 281) und sie durch umgelegte Kohlen von den Seiten, nicht von dem Boden aus erhitzt.

Fig. 281.



Bei Destillationen sehr flüchtiger Flüssigkeiten, welche erst bei Temperaturen unter 0°C. tropfbar werden, kann der in Fig. 282 dargestellte Apparat, bestehend aus einer gebogenen Barometerröhre, welche in der Mitte zu einer oder mehren Kugeln ausgeblasen ist, als Vorlage dienen, indem derselbe leicht in einer Schale mit der erforderlichen Kältemischung umgeben werden kann. Zur Aufbewahrung werden derartige Destillate in Glasröhrchen von der Form *b* eingefüllt. Man giesst zuerst einige Tropfen der Flüssigkeit in die obere trichterförmige Erweiterung des Röhrchens, taucht dasselbe dann in die Kältemischung, wodurch die Flüssigkeit in den unteren Raum gelangt. Nachdem man sie durch Erwärmen mit der Hand zum Sieden gebracht und hierdurch die Luft verdrängt hat, taucht man, indem man zugleich Flüssigkeit oben aufgiesst, abermals in die Kältemischung. Nachdem sich das Röhrchen gefüllt hat, schmilzt man, ohne dasselbe aus der Kältemischung zu nehmen, den Hals mittelst des Löthrohres ab.

Fig. 282.



Um Flüssigkeiten, welche ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen nicht bis zum Siedepunkte erhitzt werden dürfen, im luftverdünnten Raume zu destilliren, dient der folgende Apparat (Fig. 283). Die Retorte ist mittelst Kork- und Kautschukverschluss luftdicht mit der tubulirten Vorlage und diese mittelst eines bei *b* fein ausgezogenen Glasrohres mit einer Gay-Lussac'schen Handluftpumpe verbunden. An einem andererseits mit der Luftpumpe verbundenen Manometerrohre erkennt man den luftdichten Schluss. Nachdem die Luft auf den gewünschten Grad verdünnt ist, wird das Verbindungsrohr bei *b* mit dem Löthrohre abgeschmol-

zen und nun die Destillation bei ganz gelind ansteigender Erwärmung und starker Abkühlung der Vorlage vorgenommen.

Zwei Flüssigkeiten von gleichem oder nahezu gleichem Siedepunkte lassen sich, wenn einmal gemischt, durch Destillation nicht von einander trennen; bei dem Sieden der Mischung bilden sich aus beiden Flüssigkeiten in demselben Verhältnisse, in welchem diese in der Mischung enthalten sind, Dämpfe, die sich auch wieder gemeinsam verdichten. Bei dem Sieden einer Mischung zweier Flüssigkeiten von ungleichem Siedepunkte bilden sich im Beginn des Siedens vorzugsweise Dämpfe der flüchtigeren Substanz, welchen sich, in dem Maasse, als die Destillation vorschreitet und der Siedepunkt der noch rückständigen Mischung steigt, Dämpfe der schwerer flüchtigen Substanz beimischen, bis endlich die letzteren vorwaltend werden.

Fig. 283.



Sind die Siedepunkte der beiden Bestandtheile der Mischung sehr verschieden, so geht im Beginn der Destillation bei einer beinahe constant bleibenden Siedetemperatur fast nur der flüchtigere Bestandtheil über; dann steigt die Siedetemperatur rasch auf den Siedepunkt des schwerer flüchtigen Bestandtheiles, welcher nun übergeht.

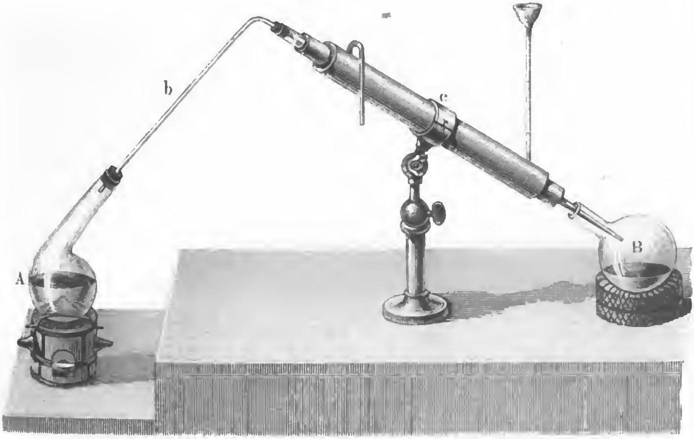
Bei der fractionirten Destillation, bei welcher die bei verschiedenen Siedetemperaturen oder die zwischen verschiedenen Temperaturgrenzen übergegangenen Destillate gesondert aufgefangen werden, gelingt es nur selten, durch eine einzige Operation den flüchtigeren Bestandtheil einer Mischung von dem weniger flüchtigen nahezu vollständig zu trennen. Man erhält verschiedene Portionen des Destillates, deren eine vorzugsweise den flüchtigeren Bestandtheil, eine andere vorzugsweise den weniger flüchtigen enthält, während in den zwischen diesen beiden aufgefangenen Portionen das Verhältniss der Bestandtheile sich mehr demjenigen in der ursprünglichen Mischung nähert. Durch nochmalige fractionirte Destillation jeder einzelnen Portion und Wiederholung dieser Operation mit den wiederum bei verschiedenen Temperaturen übergegangenen und gesondert aufgefangenen Destillaten gelingt es oft, einen oder

beide Bestandtheile (wenn auch nicht die ganze Menge derselben, welche in der ursprünglichen Flüssigkeit enthalten war) nahezu rein zu erhalten.

Die Zahl der hierzu nöthigen fractionirten Destillationen kann oft mit Vortheil dadurch verringert werden, dass man die Abkühlung so einrichtet, dass in einem Theile des Destillationsapparates vorzugsweise der weniger flüchtige, in einem anderen Theile der flüchtigere Bestandtheil der der Destillation unterworfenen Mischung verdichtet wird. Bei der Rectification von alkoholhaltigem Aether ist es z. B. zweckmässig, die aus der Mischung von Aether und Alkohol entwickelten Dämpfe zunächst in eine Vorlage zu leiten, welche durch umgebendes Wasser auf 35⁰ bis 38⁰ C. erwärmt ist, und von da aus durch eine möglichst kalt gehaltene Kühlvorrichtung in eine zweite Vorlage. In der ersten Vorlage verdichtet sich der Dampf des (bei 78⁰ C. siedenden) Alkohols fast vollständig, während von dem Dampfe des bei 35⁰ C. siedenden Aethers fast Nichts verdichtet wird. Der Aetherdampf geht durch eine aus der ersten Vorlage in die Kühlvorrichtung führende Röhre weiter und wird hier zu fast reinem Aether verdichtet. Die erste Vorlage wirkt hier, weil über den Siedepunkt der flüchtigeren und unter den Siedepunkt der weniger flüchtigen Substanzen erwärmt, als Verdichtungsraum für die letztere und als Siedegefäss auf die erstere. Nach demselben Principe sind die bei der Spiritusgewinnung im Grossen dienenden Apparate construirt, um aus einer viel Wasser und wenig Alkohol enthaltenden Flüssigkeit den letzteren sofort in ziemlich concentrirtem Zustande zu erhalten. Letzteres im Kleinen zu erzielen, z. B. wenn die Menge des Alkohols in einer wässerigen Flüssigkeit, welche keine andere flüchtige Substanz enthält, in der Art bestimmt werden soll, dass man den Alkohol vollständig abdestillirt und aus der Menge des nun nur Wasser und Alkohol enthaltenden Destillates durch Bestimmung seines specifischen Gewichtes auf die Menge des darin enthaltenen Alkohols schliesst — dient oft zweckmässig die einfache, Fig. 284 abgebildete Vorrichtung. In der Retorte *A* bringt man die ursprüngliche Flüssigkeit zum Sieden; es bilden sich Wasser- und Alkoholdämpfe, welche in die aufsteigende Röhre *b* (welche noch länger sein kann, als die Figur sie andeutet) treten. Die letztere wird, da die Dämpfe nicht die Temperatur des siedenden reinen Wassers erreichen und ausserdem noch die Luft abkühlend einwirkt, bald eine Temperatur annehmen, welche zwischen dem Siedepunkte des reinen Alkohols und dem des reinen Wassers liegt; letzteres wird daher in der Röhre *b* schon vorzugsweise verdichtet und fliesst in die Retorte *A* zurück. Die Dämpfe des Alkohols aber gehen, mit weit weniger Wasserdampf gemischt, als bei ihrer Entwickelung in *A*, in die Kühlvorrichtung *c*, und in der Vorlage *B* sammelt sich ein bei Weitem alkoholreicheres Destillat, als wenn man, ohne die vorgängige Abscheidung und Zurückleitung eines Theiles des in *A* verdampften Wassers, die dort entwickelten Dämpfe sofort in die Kühlvorrichtung *c* hätte treten lassen. — Aehnlich wirkt die

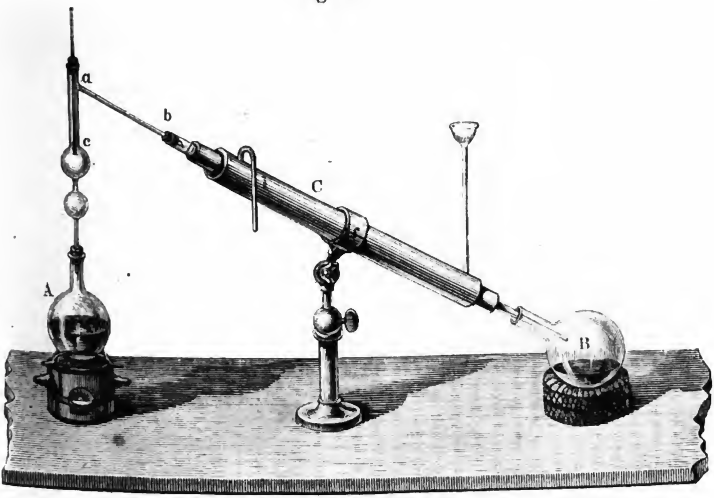
in Fig. 285 dargestellte Destillationsvorrichtung. Die vorgängige Abkühlung der aus *A* entwickelten Dämpfe und die Verdichtung der Dämpfe

Fig. 284.



des weniger flüchtigen Bestandtheiles geht hier in der eine grössere Oberfläche bietenden und darum durch die umgebende Luft abgekühlten

Fig. 285.



Röhre *c* vor sich. Das hier Verdichtete fliesst in den Kolben *A* zurück, das dampfförmig Bleibende wird erst in der Kühlvorrichtung *C* verdichtet. Diese letztere Vorrichtung bietet den Vortheil, dass ein in *c* mittelst eines Korkes eingesenktes Thermometer die Temperatur der Dämpfe zeigt, welche hier noch unverdichtet bleiben, und dass damit ein Anhaltspunkt für die Beurtheilung gewonnen ist, welchen Siedepunkt und somit auch welchen Grad der Reinheit das in *C* sich Verdichtende hat.

Wenn die Dämpfe einer Substanz sich beim Erkalten nicht in tropfbarflüssiger, sondern sogleich in starrer Aggregatform niederschlagen, so wird der Process Sublimation genannt. So sublimirt Jod, welches man in einem Kölbchen erhitzt, indem sich die violetten Dämpfe an den kühleren Theilen des Halses als starres Jod ansetzen. Das durch anhaltendes Zusammenreiben von 4 Gewichtstheilen Schwefel mit 25 Gewichtstheilen Quecksilber erhaltene schwarze Schwefelquecksilber sublimirt als rother Zinnober.

Mechanische Leistung der Dämpfe. — In den Dampfmaschinen wird die Wärme, welche aus der Verbrennung der Kohle gewonnen wird, zu mechanischen Effecten nutzbar gemacht. Obgleich ein näheres Eingehen auf die Construction und den Betrieb der Dampfmaschinen nicht hierher gehört, so ist es doch von theoretischer Seite interessant, den Maassstab der Aequivalenz zwischen Wärme und mechanischer Arbeit anzulegen, um zu zeigen, inwiefern der Dampf ein zweckmässiges Mittel zur Umwandlung der ersteren Kraftform in die letztere abgiebt.

Zunächst gewinnt man eine Vorstellung von der theoretischen Leistungsfähigkeit des Wasserdampfes bei irgend einer Temperatur, wenn man sich ein Liter Wasser am Boden eines cylindrischen Rohres von 1 Quadratdecimeter Querschnitt mit einem Kolben gedeckt und diesen mit derjenigen Last beschwert denkt, welche der Expansivkraft des Dampfes bei der betreffenden Temperatur das Gleichgewicht hält. Indem nun das Kilogramm Wasser in Dampf von dieser Temperatur wirklich verwandelt wird, hebt es den Kolben sammt der Belastung um so viel Decimeter, als das Volumen des Wassers beim Uebergange des Wassers in Dampf sich vervielfacht. Dampf von 100° C. z. B. nimmt ein 1696mal grösseres Volumen ein als das Wasser, woraus er entsteht; er hat eine Expansivkraft von 1 Atmosphäre, was einem Druck von 103,34 Kilogramm auf den Quadratdecimeter Querschnitt entspricht. Die mechanische Leistung solchen Dampfes ist daher $103{,}34 \,.\, 1696 = 175271$ Kilogrammdecimeter oder 17527 Kilogrammmeter. Auf diese Weise sind die folgenden Zahlen berechnet:

Temperatur des Dampfes.	Druck in Atmosphären.	Raum von 1 Kilogrm. Dampf.	Mechanische Leistung in Meterkilogrammen.
0°	0,00605	205093 Liter	12829
100	1	1696 „	17527
120,6	2	894,8 „	18493
180,3	10	206,1 „	21298

Man kennt aber die Wärmemengen, welche erforderlich sind, um 1 Kilogramm Wasser in Dampf von irgend einer Temperatur zu verwandeln; man weiss ferner, dass 1 Wärmeeinheit äquivalent ist mit 423,5 Meterkilogrammen, und man erhält somit folgende Vergleichung:

Temperatur.	Totalwärme.	Theoretisches Moment.	Mechanisches Moment.	Unterschied.	Verhältniss.
0°	606,5	256853	12829	244024	20,0
100	637,0	269769	17527	252242	15,4
120,6	643,3	272438	18493	253945	14,7
180,3	661,5	280145	21298	258847	13,2

Man ersieht hieraus, dass von der ganzen in Form von Wärme auf das Wasser übertragenen Arbeit der Dampf als nutzbare äussere Arbeit nur etwa $^1/_{15}$ bis $^1/_{13}$ ausgiebt, je nachdem er bei 1 bis 10 Atmosphären Spannung angewendet wird. Der ganze Rest dient zur Verrichtung der inneren Arbeit, bestehend in der Auflösung des Wassers in Dampf, in der Ausdehnung und Temperaturerhöhung dieses letzteren. Hiernach sollte man freilich schliessen, dass die Anwendung eines permanenten Gases anstatt des Wasserdampfes sehr erhebliche Vortheile bieten müsste, da bei jenem die innere Arbeit als verschwindend zu betrachten ist. Da man jedoch zur Erzeugung äusserer mechanischer Effecte so beträchtlicher Volumenvergrösserungen bedarf, wie sie bei der Umwandlung von Wasser in Dampf und umgekehrt eintreten, die atmosphärische Luft aber erst bei einer Erhitzung auf 273°C. ihr Volumen verdoppelt, so würde eine calorische Luftmaschine kolossale Dimensionen und enorme Hitzgrade zugleich erfordern. Durch die hiermit verbundenen Missstände und Schwierigkeiten wird der Nutzen, welcher sich in

theoretischer Beziehung zu bieten scheint, in der praktischen Anwendung wieder aufgehoben.

Bei den Dampfmaschinen, welche mit hohem, d. h. den atmosphärischen übersteigenden Druck arbeiten, kann übrigens der nützliche Effect noch dadurch gesteigert werden, dass man die sogenannte Expansion anwendet. Der Zufluss des Dampfes aus dem Kessel unter den Kolben wird in diesem Falle unterbrochen, wenn der Kolben erst einen Bruchtheil seines Laufes vollendet hat, und indem er dann vermöge der einmal angenommenen Geschwindigkeit und unter der fortwirkenden Expansivkraft des Dampfes sich weiter bewegt, dehnt sich dieser aus und nimmt an Spannung ab; die ganze äussere Arbeit, welche er bei diesem Processe leistet, ist für den nützlichen Effect gewonnen. Gesetzt, man lasse den Dampf mit 10 Atmosphären Spannung unter den Kolben treten, nach Abschluss des Expansionsventils aber noch bis zu 2 Atmosphären Spannung expandiren, wobei das Volumen von 1 Kilogrm. Dampf sich von 206,1 auf 894,8 Liter, also auf etwas mehr als das Vierfache vergrössert, so wird hierbei, wenn man die stetig abnehmende Pressung in Rechnung zieht, noch eine äussere Arbeit von 34845 Meterkilogrm., im Ganzen also ein Nutzeffect von 56143, was etwa $^1/_5$ des theoretischen Momentes ausmacht, gewonnen.

Uebrigens wird auch der soeben berechnete theoretische Effect wegen der Bewegungshindernisse und der unvermeidlichen Abkühlung der Maschinen bei Weitem nicht erreicht. Gut unterhaltene Maschinen unter 10 Pferdekräften geben nur etwa die Hälfte. Im Allgemeinen nähert sich der Effect dem theoretischen um so mehr, je grösser die Maschine und je höher die Spannung im Kessel ist. Hochdruckmaschinen von 40 Pferdekräften geben schon über $^2/_3$ des theoretischen Effectes.

Fortpflanzung der Wärme.

Die Wärme pflanzt sich auf zwei verschiedene Arten fort; durch Strahlung und durch Leitung.

Strahlung. — Wenn man die Hände einem Feuer nähert, empfindet man die Wirkung desselben, auch ohne dass die zwischen der Wärmequelle und den Händen befindliche Luft eine höhere Temperatur angenommen hat. Ein eingeschalteter Schirm von Metall oder Holz vermag diese Wirkung augenblicklich aufzuheben, wie auch der Einfluss der Sonnenstrahlen augenblicklich empfunden wird, sobald diese über den Horizont sich erhebt, auch noch ehe Luft und Boden sich merklich erwärmt haben, oder wie dieser Einfluss nachlässt, sobald wir uns in den Schatten eines Baumes begeben oder eine Wolke vor die Sonne tritt. Es ist hiernach klar, dass die Wärme durch den leeren Himmelsraum

wie durch die Luft mit grosser Geschwindigkeit fortgepflanzt wird. Freilich werden die Sonnenstrahlen zum Theil schon in der Atmosphäre zurückgehalten und dienen zur Erwärmung derselben; allein ein, zwar je nach der Klarheit der Luft veränderlicher, aber im Ganzen doch überwiegender Theil gelangt bis zur Oberfläche der Erde, um hier fast vollständig in freie oder fühlbare Wärme umgesetzt zu werden.

Nicht bloss die Sonne und solche irdische Körper, die man bis zum Glühen erhitzt hat, senden Wärmestrahlen aus, sondern jeder Körper ohne Ausnahme und bei jeder Temperatur. Die Wärmestrahlen verhalten sich in vieler Beziehung den Lichtstrahlen (vergl. den Abschnitt über die Lehre vom Lichte) sehr ähnlich. Wie diese werden sie von den Körpern, auf deren Oberfläche sie treffen, theilweise absorbirt, theilweise durchgelassen und theilweise zurückgeworfen oder reflectirt. Wärmestrahlen, welche von spiegelnden Flächen zurückgeworfen werden, bilden mit diesen vor und nach der Zurückwerfung gleiche Winkel, und jeder zurückgeworfene Strahl liegt überdies in der Ebene, welche durch den einfallenden Strahl und das im Einfallspunkte auf die spiegelnde Fläche errichtete Loth geht. Hohlspiegel concentriren daher die einfallenden Wärmestrahlen in ihrem Brennpunkte. Der Gebrauch derselben war schon im Alterthum bekannt, und es lassen sich die Sonnenstrahlen durch grosse Brennspiegel in dem Grade verdichten, dass es gelingt, Kupfer und Silber zu schmelzen, Steine und Erden zu verglasen; die Verbrennlichkeit des Diamantes wurde zuerst mittelst des Brennspiegels dargethan.

Die conjugirten Brennspiegel, Fig. 286, deren Axen in eine gerade Linie fallen, gestatten die Anstellung einiger interessanter Versuche. Bringt man in den einen Brennpunkt eine heftig glühende Metallkugel, in den anderen ein Stück Zunder, so entzündet sich dasselbe, als ob es

Fig. 286.

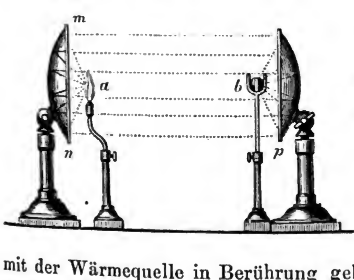
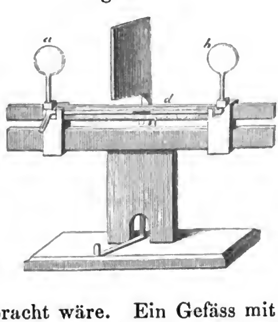


Fig. 287.



mit der Wärmequelle in Berührung gebracht wäre. Ein Gefäss mit kochendem Wasser an der Stelle der glühenden Kugel wird ein im anderen Brennpunkte angebrachtes gewöhnliches Thermometer kaum zum Steigen bringen; allein man braucht dieses nur mit dem Fig. 287 dargestellten

Rumford'schen Differenzialthermometer zu vertauschen, um alsbald eine Wirkung wahrzunehmen. Dieses empfindliche Instrument besteht aus zwei mit Luft gefüllten Glaskugeln, welche durch eine gebogene Glasröhre mit einander verbunden sind. Im horizontalen Theil derselben, welcher 5 bis 6 Decimeter lang und mit einer Theilung versehen ist, befindet sich ein Index von gefärbter Schwefelsäure. Wenn die Temperatur beider Kugeln gleich ist, befindet sich der Index am Nullpunkte der Theilung, die geringste Temperaturzunahme der einen Kugel treibt ihn nach der anderen Seite.

Wenn man anstatt eines erwärmten Körpers in den einen Brennpunkt des conjugirten Spiegelsystems ein Stück Eis bringt, so zeigt das Thermometer im anderen Brennpunkte eine Abkühlung gegen die Temperatur der Umgebung an, vorausgesetzt, dass diese über 0° C. liegt. Es ist diese Erscheinung nicht so zu verstehen, als ob von dem Eise Kälte ausstrahle, welche in dem Brennpunkte des Spiegels verdichtet werde, sondern die Thermometerkugel giebt mehr Wärme strahlend aus, als sie unter den angegebenen Umständen zurückempfängt, daher die Abkühlung. Wäre die Temperatur des Thermometers und der Umgebung beim Beginne des Versuches unter 0° C., so würde es selbst durch ein Stück schmelzenden Eises erwärmt werden.

Man hat sich hiernach alle Körper beständig wärmeausstrahlend zu denken, auch in einem Raume, in welchem durchgängig einerlei Temperatur herrscht. In einem solchen empfängt jeder Körper fortwährend ebensoviel Wärme, als er abgiebt, ein Zustand, welchen man das bewegliche Gleichgewicht der Wärme genannt hat. Dieser Zustand gilt auch für die Erdoberfläche im Ganzen, seitdem das heissflüssige Erdinnere aufgehört hat, einen merklichen Einfluss auf die Temperatur der Erdrinde zu äussern. Diese Temperatur ist constant, weil die Erde während eines Jahres so viel Wärme durch Bestrahlung von der Sonne empfängt, als sie durch Ausstrahlung in den Himmelsraum (dessen Temperatur von verschiedenen Physikern zwischen — 60° und — 140° C. bestimmt worden ist) verliert.

Die Gesetze der Wärmestrahlung sind namentlich durch ihre Analogie mit den mehr in die Sinne fallenden Lichtphänomenen der Forschung zugänglich geworden, und es werden manche derselben, wie die Brechung, Interferenz, Beugung, Polarisation und Doppelbrechung der Wärme, am geeignetsten bei den verwandten optischen Phänomenen ihre gelegentliche Erwähnung finden. Dagegen sollen die Gesetze der Durchstrahlung, der Ausstrahlung, der Zurückwerfung und Absorption der Wärme, für deren Erforschung Melloni durch Vervollkommnung des Nobili'schen Thermomultiplicators sich ein so vorzügliches Hülfsmittel geschaffen hat, jetzt näher erörtert werden.

Der Thermomultiplicator besteht aus einer thermoelektrischen Säule

(vergl. unter Elektric.) von wenigstens 25 bis 30 Paaren von Wismuth- und Antimonstäbchen, Fig. 288, so geordnet, dass die geraden Löthstellen die eine, die ungeraden Löthstellen die andere Grundfläche bilden; beide Flächen sind reichlich mit Russ geschwärzt und bei *p*, Fig. 289, auf ein Stativ gesetzt. Die Hülsen *a* und *b* dienen zur Abhaltung der Seitenstrahlungen. Die an den beiden Ausgangspunkten *x* und *y* der Säule befestigten Leitungsdrähte führen nach einem sehr empfindlichen Multiplicator (vergl. hierüber unter Electricität) mit astatischer Nadel. Es

Fig. 288.

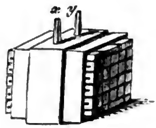
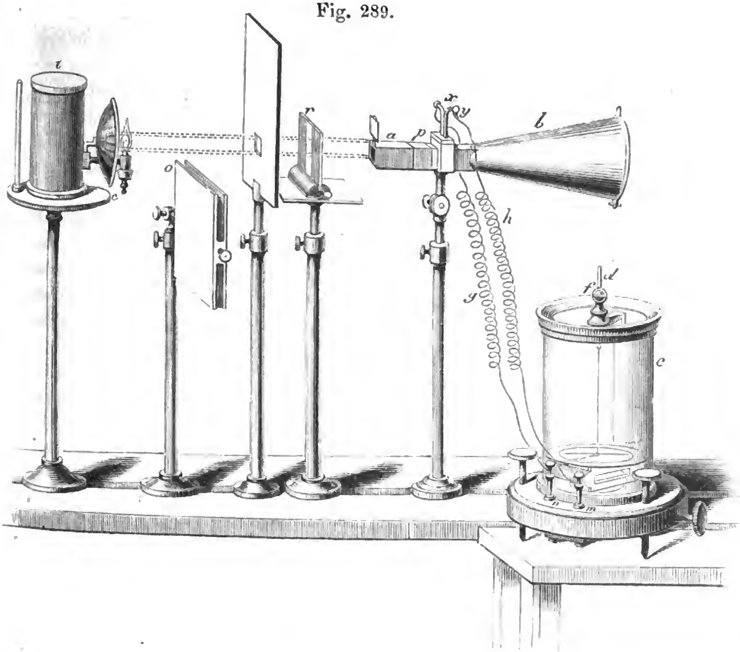


Fig. 289.



muss hier als bekannt vorausgesetzt werden, dass eine Temperaturdifferenz der beiden Grundflächen der Säule sofort einen thermoelektrischen Strom erzeugt, welcher durch die Windungen des Multiplicators gehend, die Nadel aus ihrer Ruhelage ablenkt. Es bedarf nur, aus der Entfernung mehrer Fusse die warme Hand gegen die eine Seite der thermoelektrischen Säule zu kehren, um sogleich eine Ablenkung der Nadel zu beobachten. Um den Thermomultiplicator als Messinstrument gebrauchen zu können, muss bekannt sein, in welchem Verhältniss die Inten-

sität des thermoelektrischen Stromes zur Temperaturdifferenz der beiden Grundflächen der Säule, und in welchem Verhältniss die Ablenkungen der Nadel zu den Intensitäten dieses Stromes stehen. Die geringen Stromstärken, welche bei den delicaten Versuchen über Wärmestrahlung in Anwendung kommen, können den Temperaturdifferenzen proportional angenommen werden, und auch die Ablenkungen sind, wenn sie 20° C. nicht überschreiten, den Stromstärken sehr nahe proportional. Für stärkere Ablenkungen bedarf es einer empirischen Graduirung jedes Instrumentes.

Um zu untersuchen, in welcher Menge die Wärmestrahlen von durchstrahlbaren Substanzen durchgelassen werden, stellt man auf das Stativ *e* eine möglichst constante Wärmequelle *i*, deren Strahlen durch den Doppelschirm *o* vollständig abgehalten werden können. Ein folgender Schirm hat eine passende Oeffnung, damit alle Seitenstrahlung vermieden werde und nur ein prismatisches Bündel paralleler Strahlen durchgehe; bei *r* werden die Platten, deren Durchstrahlbarkeit untersucht werden soll, so aufgestellt, dass ihre parallelen Grenzflächen rechtwinklig von den Wärmestrahlen getroffen werden, und diese nach dem Durchgange zur Thermosäule gelangen.

Nicht nur ist die Durchstrahlbarkeit verschiedener Substanzen bei Anwendung einer nämlichen Wärmequelle sehr ungleich, sondern das Verhältniss der Durchstrahlbarkeit jener Substanzen ändert sich auch mit der Beschaffenheit der Wärmequelle. Die in folgender Tabelle verzeichneten Körper waren, mit Ausnahme des schwarzen Glases, in Platten von 2,6^{mm} Dicke angewendet. Zu 100 ist die Wärmewirkung der freien Strahlung jeder einzelnen Wärmequelle angenommen, so ungleich diese Wirkung bei den verschiedenen Wärmequellen sein mochte. Diese waren eine Oellampe ohne Glasschornstein, mit prismatischem Dochte und mit Metallreflector (Locatelli'sche Lampe), eine in der Weingeistflamme glühend erhaltene Platinspirale, ein geschwärztes Kupferblech, welches durch eine Weingeistlampe auf 400° C. erhitzt war, und ein Würfel von Messingblech, mit Wasser gefüllt und durch eine Lampe auf 100° C. erhalten. Die beiden letzteren Wärmequellen sendeten dunkle Wärmestrahlen aus. Die neben den einzelnen Substanzen stehenden Zahlen geben an, wieviel von 100 auf die durchstrahlbare Platte treffenden Strahlen diese durchdrangen und zur Thermosäule gelangten.

	Locatelli'-sche Lampe.	Glühende Platin-spirale.	Kupferblech von 400°.	Messing-blech von 100°.
Freie Strahlung	100	100	100	100
Steinsalz	92	92	92	92
Flussspath	78	69	42	33
Spiegelglas	39	24	6	0
Gyps (krystallisirt) . . .	14	5	0	0
Alaun	9	2	0	0
Eis	6	0	0	0
Schwarzes Glas (1mm dick)	26	25	12	0

Es folgt aus diesen Resultaten zunächst, dass die Durchstrahlbarkeit für das Licht und für die Wärme keineswegs Hand in Hand gehen. Für das Licht vollkommen durchsichtige Körper, wie Alaun und Eis, lassen von der Wärme der Locatelli'schen Lampe nur wenig, von den Strahlen der glühenden Platinspirale so gut wie nichts mehr durch, während schwarzes Glas, ganz undurchsichtig für das Licht, noch beträchtliche Mengen von Wärme aus beiden Quellen durchlässt.

Offenbar ist die Wärme verschiedener Quellen von ungleicher Beschaffenheit, da sie von derselben Platte, wie z. B. von Spiegelglas, in so ungleicher Menge durchgelassen wird. Es bildet diese Erscheinung ein Analogon für das Betrachten farbiger Flammen durch gefärbte Gläser. Eine rothe Flamme durch rothes Glas betrachtet, erscheint hellglänzend, durch ein grünes Glas dagegen matt und kaum mehr wahrnehmbar. Melloni giebt an, dass eine Schicht Wasser zwischen zwei grüne Gläser eingeschlossen, selbst die Sonnenstrahlen so vollständig ihrer Wärmewirkung entkleidet, dass ein Thermometer, auf dessen Gefäss man die durch einen solchen Schirm gegangenen Strahlen in einem Brennpunkte vom intensivsten Glanze vereinigt, nicht mehr steigt.

Nur das Steinsalz lässt die Wärme aller Quellen in gleicher Menge durch, es verhält sich demnach gegen die Wärme wie eine farblose durchsichtige Substanz, wie klares Wasser oder farbloses Glas gegen das Licht. Das Steinsalz hält aber in der That gar keine Wärmestrahlen in seiner Masse zurück. Die 8 Procent, welche nicht durchgelassen werden, gehen durch Reflexion an den beiden Grenzflächen des Steinsalzes verloren, was man leicht beweisen kann, wenn man eine Steinsalzplatte durch zwei andere von der halben Dicke ersetzt. Der Verlust im Verhältnisse zur auffallenden Strahlenmenge ist dann genau im Verhältnisse der Anzahl der reflectirenden Flächen gesteigert. Dieser Verlust bleibt darum auch der gleiche, ob man eine Steinsalzplatte von

nur 1^{mm} oder von 3 bis 4 Centimeter Dicke in den Weg der Strahlen stellt; weil das Steinsalz eben keine Wärme absorbirt. Bei anderen durchstrahlbaren Körpern, wie z. B. bei dem in folgendem Versuche angewendeten Glase, wächst die Absorption mit der Dicke, wiewohl keineswegs in proportionalem Verhältniss. Die folgenden Zahlen drücken aus, wie viel Strahlen der Locatelli'schen Lampe bei den angegebenen Dicken noch durch die Glasplatte gingen:

Dicke in Millimetern . .	0,5	1,0	1,5	2,0	2,2	3	4	5	6	7	8
Durchgehende Strahlen .	77,5	73,3	70,4	68,2	66,6	65,3	63,4	62,0	60,9	60,0	59,2

Die Absorption ist in den ersten Schichten, welche die Wärme durchdringt, am stärksten; die einmal durch diese ersten Schichten gegangenen Strahlen besitzen aber offenbar in höherem Maasse die Fähigkeit, das Glas zu durchdringen, so dass die absorbirte Strahlenmenge einen gewissen Grenzwerth gar nicht überschreitet. Wenn man hinter einer Glasplatte von 1 Centimeter Dicke noch ein dünnes Glasplättchen einschaltet, so schwächt dieses die Strahlung fast nur noch durch die geringe Reflexion an seinen Oberflächen. Anders würde ein gleich dickes Plättchen von Alaun wirken, weil diese Substanz eine andere Wärmefarbe als das Glas hat, d. h. solche Strahlen in Menge absorbirt, welche durch das Glas zu dringen fähig sind.

Die Wärmestrahlen sind brechbar, sie werden durch ein Prisma abgelenkt, durch eine Sammellinse in einen Brennpunkt concentrirt. Der Gebrauch von Glaslinsen als Brenngläser war schon im Alterthume bekannt; es leuchtet aber ein, dass zur Concentrirung der Wärmestrahlen Sammellinsen aus Steinsalz weit wirksamere Dienste leisten müssen, da Glaslinsen die dunkeln Wärmestrahlen fast gänzlich in ihrer Masse zurückhalten, während das Steinsalz, wie oben gezeigt wurde, dieselben durchlässt.

Wenn ein Bündel Sonnenstrahlen im dunklen Zimmer auf ein Prisma trifft, so wird dasselbe nicht nur aus seiner geraden Bahn abgelenkt, sondern auch in farbige Strahlen zerstreut. Das Farbenbild (Sonnenspectrum), welches man auf einem in den Weg dieser Strahlen gestellten weissen Schirme auffängt, zeigt, dass die am wenigsten abgelenkten Strahlen roth sind und auf diese mit steigender Brechbarkeit, orange, gelb, grün, indigo und violett folgen, indem diese Farben zugleich mit zarter Nuancirung in einander übergehen. Wählte man anstatt eines Prisma von klarem, farblosem Glase, ein solches aus gefärbter Masse, welche nicht alle Farben durchlässt, so würden im Sonnenspectrum manche Töne fehlen, oder wenigstens nur äusserst lichtschwach vertreten sein. Es sind aber bekanntlich die meisten für das Licht farblosen Substanzen für die Wärmestrahlen als gefärbt anzusehen; nur ein Steinsalz-

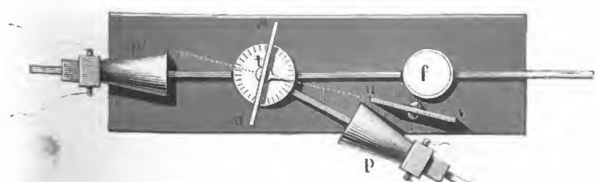
prisma gestattet, die Vertheilung der Wärme im Sonnenspectrum unverfälscht zu studiren. Eine Vergleichung der Intensität an verschiedenen Stellen des Spectrums geschieht am passendsten mit einer Thermosäule, deren gleichgerichtete Löthstellen in eine einzige gerade Linie geordnet und mit Kienruss geschwärzt sind und die parallel mit der Spalte, durch welche das Sonnenlicht ins finstere Zimmer dringt, gerichtet wird. Man findet in jedem Theile des Spectrums eine Wärmewirkung, diese nimmt aber vom Violett nach dem Roth hin zu und erreicht im dunkeln Raume jenseits des Roth, in dem Abstand von der Grenze des sichtbaren Farbenbildes, wie andererseits das Grünblau vom Roth, ihr Maximum. Die anderen durchstrahlbaren Substanzen absorbiren vorzugsweise die minder brechbaren Wärmestrahlen, so dass bei Anwendung eines Prisma aus Flintglas sich die grösste Wärmewirkung schon dicht bei der Grenze des sichtbaren Roth, bei einem Prisma von Kronglas im Roth selbst, bei Hohlprismen mit Schwefelsäure gefüllt im Orange, bei solchen mit Wasser selbst erst im Gelb findet.

Da aber dieselben Substanzen, vorzugsweise die dunkeln Wärmestrahlen verschlucken, so folgt, dass die dunkeln Wärmequellen vorzugsweise Strahlen von geringer Brechbarkeit aussenden, dass bei Erhöhung der Temperatur und endlich bei mehr und mehr gesteigertem Grade des Glühens immer mehr stärker brechbare Wärmestrahlen hinzutreten. Die Grenze der Sichtbarkeit auf der Seite des Roth wird wohl dadurch bedingt, dass die flüssigen Augenmedien die minder brechbaren Strahlen vollständig absorbiren. Der Name W ä r m e f a r b e aber ist, wie man sieht, durch die vollständigste Analogie mit den Farben des Lichtspectrums gerechtfertigt. Um zu untersuchen, ob Wärmestrahlen farblos oder gefärbt sind, hat man nur zu prüfen, ob sie von verschiedenen durchstrahlbaren Platten in gleichem Verhältnisse durchgelassen werden, wie die von der Sonne oder einer weissen Oelflamme (ohne Glasschornstein) kommenden Strahlen.

Unter den nicht durchstrahlbaren, für die Wärme undurchsichtigen (athermanen) Substanzen bildet der Kienruss insofern den vollkommensten Gegensatz gegen das Steinsalz, als er die Wärme aller Quellen, also aller Farben, in gleicher Menge und beinahe vollständig absorbirt.

Wird die beiderseits stark mit Kienruss überzogene Pappscheibe *dd*, Fig. 290, so gerichtet, dass sie, erwärmt durch die von der Wärmequelle bei

Fig. 290.



f aufgenommenen Strahlen, unter gleichem Winkel Wärme an die Thermosäule in der Stellung p' oder in der Stellung p abgiebt, so muss die Wirkung im letzteren Falle um diejenige der vom Kienruss diffus zurückgeworfenen Wärme grösser sein, als in der ersten Stellung. Das Verhältniss aber der Wirkungen auf die Thermosäule in beiden Stellungen bleibt bei Anwendung der verschiedensten Wärmequellen das nämliche, woraus man zu schliessen berechtigt ist, dass der Kienruss von Wärme jeder Farbe einen gleichen Antheil absorbirt. Zudem absorbirt der Kienruss überhaupt unter allen athermanen Substanzen die Wärme am vollständigsten, er ist schwarz für die Wärme wie für das Licht, und diese Eigenschaft rechtfertigt auch den Ueberzug der Thermosäule mit Kienruss, da diese hierdurch für alle Wärmefarben gleich aufnahmsfähig wird, vorausgesetzt, dass die Russschicht in hinreichender Dicke aufgetragen ist.

Andere athermane Substanzen absorbiren die Wärme verschiedener Quellen in ungleichem Verhältniss, sie besitzen eine Wärmefarbe. Man überzeugt sich hiervon, indem man eine Anzahl ganz gleicher Messingscheiben zwischen die Wärmequelle und die Thermosäule einschaltet, und diese Scheiben auf der nach der Säule gekehrten Seite mit Kienruss, auf der nach der Wärmequelle gekehrten Seite mit jenen Substanzen überzieht, deren Absorptionsvermögen untersucht werden soll. Die von Kienruss absorbirte Wärmemenge = 100 angenommen, absorbiren die folgenden Substanzen:

	Wärmequellen.		
	Glühendes Platin.	Kupfer von 400° geschwärzt.	Kupfer von 100° geschwärzt.
Kienruss	100	100	100
Bleiweiss	56	89	100
Hausenblase	54	64	91
Tusche	95	87	85
Gummilack	47	70	72
Blankes Metall	13,5	13	13

Manche Substanzen absorbiren in höherem Grade die brechbarere Wärme, wie z. B. Tusche, die meisten aber, wie es scheint, vorzugsweise die minder brechbare. Die Meinung, dass dunkle Körper stets mehr Wärme aufnehmen als helle, d. h. dass das Verhalten gegen Licht und Wärme gleich sei, ist, wie man sieht, unbegründet, da z. B. Tusche von den Strahlen des auf 100° C. erwärmten Kupferblechs beträchtlich weniger aufnimmt als das Bleiweiss. Schnee besitzt eine ähnliche Wärmefarbe wie Bleiweiss, saugt also die dunklen Strahlen weit vollständiger ein,

als die Sonnenwärme. — Rauhe Beschaffenheit der Oberfläche ist an sich ohne Einfluss auf das Absorptionsvermögen, sie bedingt nur die Art, wie der nicht absorbirte Antheil der Wärme zurückgeworfen wird. Glatte Flächen geben mehr regelmässig reflectirte, rauhe mehr zerstreute Wärme.

So lange es sich um Wärme derselben Brechbarkeit handelt, ist das Absorptionsvermögen aller Substanzen genau ihrem Vermögen, Wärme auszustrahlen, dem sogenannten Emissionsvermögen, gleich. So strahlten die folgenden Substanzen, welche auf die Seitenflächen eines mit Wasser von 100° C. gefüllten Messingwürfels aufgetragen waren, die folgenden Wärmemengen aus:

Kienruss	100	Tusche	85
Bleiweiss	100	Gummilak	72
Hausenblase	91	Blanke Metallfläche	12,

welche mit den oben angeführten Absorptionsmengen genau übereinstimmen. Hieraus darf man indessen nicht schliessen, dass diese Uebereinstimmung auch noch bei Wärmestrahlen verschiedener Brechbarkeit bestehe, dass zwei Körper z. B. in demselben Verhältnisse dunkle Wärme ausstrahlen, als sie leuchtende Strahlen aufnehmen. Man findet nicht nur, dass die nämliche Substanz bei verschiedener Temperatur Wärme von ungleicher Brechbarkeit ausstrahlt, sondern dass auch von verschiedenen Körpern bei der nämlichen Temperatur Wärme von ungleicher Färbung ausgeht.

Die Metalle sind im Allgemeinen die schlechtesten Ausstrahler und es erfüllt darum der Graphitanstrich der Stubenöfen den wesentlichen Zweck, die Wärmeausstrahlung zu erhöhen. Dieser Zweck kann übrigens nur durch eine etwas dickere Lage von Graphit vollständig erreicht werden. Ueberhaupt wirkt nicht die äusserste Oberfläche allein bedingend auf die Wärmestrahlung ein. Die Ausstrahlung einer Metallfläche wird durch den dünnsten Firnissanstrich zwar sogleich bedeutend erhöht, aber eine mehrmalige Wiederholung des Anstrichs steigert die Leichtigkeit der Wärmeausstrahlung noch sehr merklich.

Vorzugsweise gute Ausstrahler sind die meisten organischen Substanzen, wie Holz, Blätter, Gräser, Haare, Wolle etc.; es hängt damit die Leichtigkeit zusammen, mit welcher diese Substanzen sich bethauen, indem sie durch nächtliche Ausstrahlung gegen den heiteren Himmel zunächst sich selbst und sodann die sie unmittelbar umgebende Luft unter den Thaupunkt (vergl. S. 254) abkühlen.

Leitung der Wärme. — Die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung erfolgt unter allen Umständen ungleich langsamer als durch Strahlung. Obgleich die Metalle unter allen Substanzen die besten Wärmeleiter sind, so bedarf es doch bei einem Metallstabe von nur einiger Länge, welchen man an einem Ende erhitzt, beträchtlicher Zeit, bis die Wärme am anderen Ende fühlbar wird. Während bei der Wärmestrahlung die

durchstrahlbaren Medien sich, insoweit sie die Wärmestrahlen nicht hemmen, sondern durchlassen, nicht erwärmen, findet die Wärmeleitung nur durch Erhöhung der Temperatur der leitenden Substanz selbst von Schicht zu Schicht statt.

Die Gesetzmässigkeiten, welche bei der Leitung der Wärme stattfinden, lassen sich nur an solchen Substanzen erkennen, welche in ihrem Inneren von ganz homogener Beschaffenheit sind, wie an Metallen, Glas, tropfbaren Flüssigkeiten und Gasen. Indem man homogene Metallstäbe von durchgängig gleichem Querschnitt im luftleeren Raume, welcher mit einer Wasserschichte von constanter Temperatur umgeben war, ausspannte, und am einen Ende der Wirkung einer Wärmequelle von constanter Temperatur, z. B. einem Strome siedend heisser Wasserdämpfe aussetzte, konnte man mittelst Berührung durch ein punktförmig endendes Thermoelement den Abfall der Wärme bei gleichmässig wachsenden Abständen von der Stelle des Wärmezuflusses aus beobachten. Um die Wirkung ungleichen Ausstrahlungsvermögens zu beseitigen, mussten alle Stäbe (etwa durch galvanische Versilberung) mit einer gleichbeschaffenen Oberfläche versehen werden. Die Temperaturüberschüsse über die Umgebung nahmen von der erwärmten Stelle aus in geometrischer Reihe ab und es ergaben sich folgende relative Leitfähigkeiten verschiedener Metalle für die Wärme:

Silber	1000	Stahl	116
Kupfer	736	Blei	85
Gold	532	Platin	84
Messing	236	Neusilber	63
Zinn	145	Wismuth	18
Eisen	119		

In höherer Temperatur scheint die Leitfähigkeit für die Wärme sich zu vermindern, während Versuche mit Glasplatten gelehrt haben, dass die Durchstrahlbarkeit in höherer Temperatur wächst.

In weit geringerem Maasse als durch Metalle wird die Wärme durch Steine und Erden geleitet; sie dringt um so langsamer vor, je weniger dicht und homogen die Masse ist. Daher die lange Zeit, welche erforderlich ist, damit die Sommerwärme bis zu einiger Tiefe in den Boden hinabdringt; während die höchste Mittelwärme im mittleren Europa in der den Boden berührenden Luftschicht dem Monat Juli zukommt, fällt dieselbe in 7 bis 8^{m} Tiefe erst in den Monat December.

Wenn man eine Spiegelglasplatte von kreisförmiger Umgrenzung in der Mitte durchbohrt und einen durch die Bohrung gezogenen Platindraht glühend erhält, so bemerkt man, dass eine dünne Wachsschicht, womit man die Platte vorher überzog, in concentrischem Kreise um den Punkt des Wärmeausflusses abschmilzt.

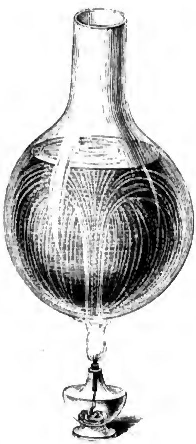
Dieselbe Gestalt behält die isotherme Grenzlinie, wenn man anstatt des Spiegelglases Platten aus Krystallen des regulären Systems,

z. B. aus Alaun oder Steinsalz anwendet. Dagegen wird jene Grenzlinie elliptisch auf Platten aus Krystallen der übrigen Systeme und man kann in dieser Weise sich überzeugen, dass bei den Krystallen, ähnlich wie die Ausdehnung durch die Wärme (S. 198), so auch die Fähigkeit, die Wärme zu leiten, in Richtung gleichartiger Axen gleich, nach verschiedenen Axen aber verschieden ist.

Organische Körper mit regelmässiger Textur verhalten sich den krystallisirten Substanzen insofern ähnlich, als sie in verschiedener Richtung ebenfalls eine ungleiche Wärmeleitungsfähigkeit besitzen. Die Hölzer leiten die Wärme am besten in der Richtung der Fasern.

In tropfbaren und gasförmigen Flüssigkeiten verbreitet sich die Wärme vorzugsweise durch die Strömungen, welche dadurch entstehen, dass die erwärmten und dadurch ausgedehnten Theile sich aufwärts bewegen, um kühleren Theilen Platz zu machen. Im Kleinen kann man diesen Vorgang in einem Glaskolben beobachten, Fig. 291, wenn man Wasser von unvollkommener Klarheit an der tiefsten Stelle erwärmt. Alle regelmässigen Strömungen in der Atmosphäre, insbesondere die unteren und oberen Passate, sind nichts Anderes als derselbe Vorgang im Grossen. — Wo indessen solche Strömungen nicht eingeleitet werden können, wie bei Erwärmung von Oben, zeigte es sich sofort, dass sowohl die tropfbaren Flüssigkeiten wie die Gase äusserst schlechte Wärmeleiter sind.

Fig. 291.



Dass die Luft ein schlechter Wärmeleiter ist, geht schon daraus hervor, dass Körper, welche von allen Seiten von Luft umgeben sind, nur sehr langsam sich erwärmen oder erkalten, wenn nur der Luftwechsel verhindert wird. Menschen vermögen bei vollkommen ruhiger Luft bei Temperaturen, welche 50° C. über oder unter 0° C. liegen, längere Zeit auszudauern, während ein Wind von dieser Temperatur in kurzer Zeit verderblich wäre. — Die geringe Leitfähigkeit der Luft erklärt die vortheilhafte Wirkung doppelter Fenster und Thüren zur Erhaltung der Zimmertemperatur; sie erklärt ferner zum grössten Theil die schlechte Wärmeleitung durch lockere Stoffe, welche, wie Seide, Baumwolle und Wolle zur Kleidung, ferner von Stroh, Heu und selbst des Schnees, welche im Winter häufig zum Schutze der Vegetation dienen.

Maass. Messen. Wägen.

Zum Messen und Wägen wendet man die in verschiedenen Ländern gesetzlich eingeführten Maass- und Gewichtseinheiten oder auch (wenn es sich nur um die Verhältnisse von Maassen und Gewichten handelt) willkürliche Einheiten an. Die in den einzelnen Ländern gesetzlich eingeführten Maass- und Gewichtseinheiten weichen merklich unter einander ab. Manche derselben werden auch über die Grenzen der Länder hinaus, in welchen sie gesetzliche Geltung für den gewöhnlichen Verkehr haben, angewendet; so z. B. bei wissenschaftlichen Untersuchungen vorzugsweise die Maass- und Gewichtseinheiten des neueren französischen Systems. Die Längeneinheit in diesem Systeme brachte man in Beziehung zum Umfang der Erde, gemessen in einer durch die Erdaxe gelegten Ebene. Der 40millionte Theil dieses Umfangs wurde als Längeneinheit gewählt und **Meter** genannt*). Die weitere Abtheilung des Meters und das Verhältniss der darauf gegründeten Quadrat (Q.)- Maasse und Cubik (C.)- Maasse zeigt folgende Zusammenstellung:

Längenmaasse:

1 Meter	=	10 Decimeter	=	100 Centimeter	=	1000 Millimeter
		1 "	=	10 "	=	100 "
				1 "	=	10 "

Flächenmaasse:

1 Q.-Meter	=	100 Q.-Decim.	=	10000 Q.-Centim.	=	1000000 Q.-Millim.
		1 "	=	100 "	=	10000 "
				1 "	=	100 "

Körpermaasse:

1 C.-M.	=	1000 C.-Decim.	=	1000000 C.-Centim.	=	1000000000 C.-Millim.
		1 "	=	1000 "	=	1000000 "
				1 "	=	1000 "

*) Die bei der Messung des Erdumfanges angewendete Maasseinheit war die sog. Toise von Peru, ein eiserner Maassstab von 6 Pariser Fuss Länge. Es ergab sich, dass der Meter = 3 Fuss 11,296 Linien dieses Maasses genommen werden muss.

Häufige Anwendung findet auch noch das altfranzösische Maasssystem; seine Einheit ist der **Pariser Fuss**, welcher in 12 Zolle, der Zoll in 12 Linien getheilt wird. Es ist

1 Meter = 443,296 Pariser Linien
1 Centimeter = 4,43296 „ „
1 Millimeter = 0,4433 „ „

1 Pariser Fuss = 0,32484 Meter
1 „ Zoll = 27,070 Millimeter
1 „ Linie = 2,2558 „

Nicht selten findet man Barometer mit in Pariser Linien getheilter Scala und Barometerstände in Pariser Linien angegeben. Um solche Angaben auf Millimeter zu reduciren, können folgende Tabellen gebraucht werden:

Pariser Linien . .	300	310	320	330	340	350
Millimeter . . .	676,8	699,4	721,9	744,5	767,0	789,6

Pariser Linien	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Millimeter . . .	2,3	4,5	6,8	9,0	11,3	13,5	15,8	18,0	20,3

Ein Barometerstand von 332,8 Pariser Linien reducirt sich z. B. auf folgende Weise auf Millimeter

330 Linien = 744,5 Millimeter
2 „ = 4,5 „
0,8 „ = 1,8 „

332,8 Linien = 750,8 Millimeter.

Auch der englische Fuss findet sich manchmal bei wissenschaftlichen Untersuchungen als Maasseinheit angewendet. Er wird gleichfalls in 12 Zoll, der Zoll in 12 Linien getheilt. Es ist in diesem Maasssystem

1 Fuss = 0,3048 Meter, 1 Zoll = 25,40 Millim., 1 Linie = 2,117 Millim.

Andere Längenmaasse werden bei wissenschaftlichen Untersuchungen seltener gebraucht.

Da jedes zu Maassstäben benutzte Material durch die Wärme ausgedehnt wird, kann auch jeder Maassstab die Längeneinheit (oder eine Unterabtheilung derselben) streng genommen nur bei Einer Temperatur

richtig angeben. Der Fehler in den Abmessungen, welcher durch Anwendung des Maassstabes bei anderen Temperaturen hieraus hervorgehen würde, ist um so kleiner, je geringer die Ausdehnung der Substanz des Maassstabes ist; kleiner z. B. bei Maassstäben aus Glas, als bei solchen aus Messing. Die Correction, welche hierfür bei sehr genauen Messungen anzubringen sein kann, ist S. 195 besprochen worden. Sie ist in den meisten Fällen (wenigstens bei den im chemischen Laboratorium häufiger vorkommenden Messungen) zu vernachlässigen.

Bedeutendere Fehler können bei Längenmessungen dann entstehen, wenn die zu messende Linie und die Theilung des Maassstabes nicht dicht nebeneinander, sondern, wie es bei Barometern, Thermometern, calibrirten Glocken und dergleichen gewöhnlich ist, etwas entfernt voneinander, also in verschiedenem Abstande vom Auge des Beobachters sich befinden.

Wenn die Höhe des Quecksilberstandes in dem Rohre *A B*, Fig. 292, an dem auf der Vorderfläche eingeätzten Maassstabe beobachtet werden

Fig. 292.



soll, so müsste der Theilstrich 6, welcher sich mit dem Scheitel des Quecksilbermeniscus in einer Horizontalen befindet, abgelesen werden. Besteht aber für den Beobachter keine Controle dafür, dass sein Auge sich in der That in der Horizontalen *h h'* befindet, so kann er, je nachdem sich das Auge bei *o* oder bei *u* befindet, den Theilstrich 8 oder 4 ablesen, es entsteht der sogenannte Fehler wegen der Parallaxe. Bei einer gleich grossen Verschiebung des Auges, aber in der doppelten Entfernung vom Rohre, bei *o'* oder *u'*, werden die Theilstriche 7 oder 5 abgelesen werden. Mit zunehmender Entfernung nimmt die Parallaxe ab. Das unbewaffnete Auge kann indessen sich nicht weit von dem Rohre entfernen, weil die Theilung bald zu klein und nicht mehr deutlich gesehen wird. Es ist darum gebräuchlich, Ablesungen, bei welchen es auf einen höheren Grad von Genauigkeit ankommt, mittelst eines an verticalstehendem prismatischen Stabe verschiebbaren, stets horizontal gerichteten Fernrohres zu machen. Ist der verticale Stab (aus Metall, am besten aus Eisen verfertigt) mit einem Längenmaassstab versehen und um seine

verticale Axe drehbar; sind ferner die nöthigen Vorkehrungen getroffen,

Fig. 293.

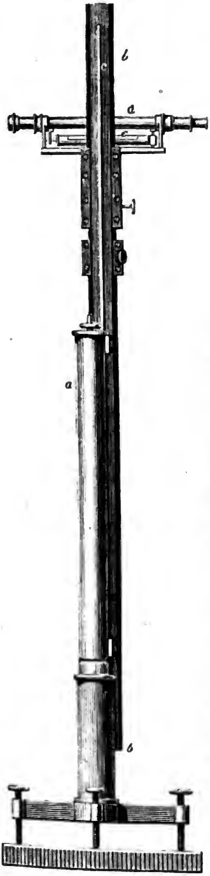


Fig. 294.

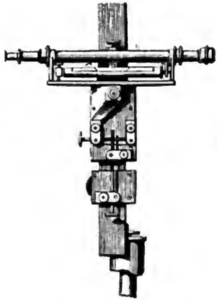
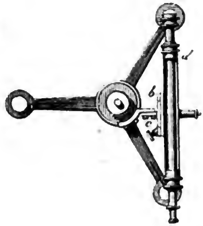


Fig. 295.



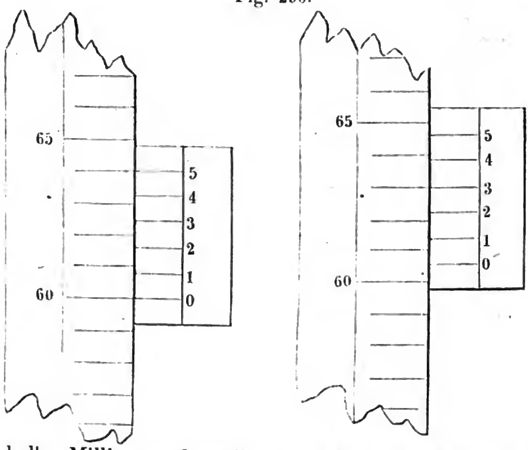
den Maassstab genau vertical, die Axe des Fernrohres horizontal einzustellen, so besitzt der Apparat alle wesentlichen Eigenschaften des unter dem Namen Kathetometer bekannten Messinstrumentes (Fig. 293, 294 und 295). Um damit lothrechte Höhenunterschiede mit grösster Genauigkeit bequem messen zu können, ist nur noch erforderlich, dass der in verticalem Sinne gleitende Träger oder sogenannte Schlitten des Fernrohres eine gröbere und eine genügend feine Verschiebung zulässt. Der Maassstab des Kathetometers kann in vielen Fällen eine auf das Rohr *AB*, Fig. 292, geätzte Theilung entbehrlich machen, oder, wenn diese letztere Theilung gleiche Raumtheile angiebt, noch zur Messung von Unterabtheilungen dienen, und man erlangt ausserdem den Vortheil, dass die von dem Körper des Beobachters ausstrahlende Wärme nicht störend auf die Resultate einwirken kann.

Ein anderes Mittel zur Vermeidung der Parallaxe besteht in der Anwendung von Spiegelmaassstäben, d. h. von solchen Theilungen, welche auf Spiegelglas geätzt sind. Der Spiegelmaassstab wird hinter der zu messenden Lineargrösse parallel mit derselben angebracht, und der Beobachter liest denjenigen Theilstrich des Maassstabes ab, welcher von der durch den Gegenstand und sein Spiegelbild gerichteten Gesichtslinie getroffen wird.

Es ist zwar gelungen, durch Ritzen mit Diamantsplittern auf Glas den Millimeter noch in sehr kleine Unterabtheilungen, bis zu 500 gleichen Theilen, einzutheilen. Allein selbst eine Theilung des Millime-

ters in 10 gleiche Theile würde bei anderem Material des Maassstabes nicht mehr vortheilhaft sein, und zudem wäre das Ablesen so feiner Theile äusserst beschwerlich. Der **Nonius** oder **Vernier** bietet ein sinnreiches Mittel, noch kleinere Unterabtheilungen zu messen, als die Theilung des Maassstabes wirklich enthält. Ein Schieber mit einer Marke (Nulllinie), welche jedesmal auf den Endpunkt der zu messenden Länge eingestellt wird, gleitet unmittelbar auf dem Maassstabe. Es ist der Raum von $n - 1$ Abtheilungen des letzteren in n Theile auf dem Schieber eingetheilt, so dass, wenn die Nulllinie des Nonius gerade auf einen Strich des Maassstabes passt, der nächste Theilstrich um $\frac{1}{n}$, der folgende um $\frac{2}{n}$, der nächste um $\frac{3}{n}$ u. s. f. eines Maassstabtheiles gegen die entsprechenden Striche des Maassstabes verschoben erscheint. Umgekehrt muss man schliessen, dass wenn nicht die Nulllinie, sondern der nächste, der zweit- oder dritt-folgende Theilstrich des Nonius mit einem Theilstriche des Maassstabes zusammenfällt, die Nulllinie um $\frac{1}{n}$, $\frac{2}{n}$ oder $\frac{3}{n}$ eines Maassstabtheiles über den nächsten Theilstrich des Maassstabes hinaus liegt. In der Fig. 296 sollen die Maassstabtheile ver-

Fig. 296.



grössert halbe Millimeter darstellen und vier solche Abtheilungen sind auf dem Nonius in fünf gleiche Theile eingetheilt. Der Nonius ist in zwei Lagen abgebildet, einmal so, dass seine Nulllinie auf den Theilstrich 60 des Maassstabes passt, sodann so, dass nicht die Nulllinie, sondern der dritt-folgende Noniusstrich mit einem Theilstrich des Maassstabes coincidirt. Bei dieser Einrichtung liest man noch auf Fünftel von halben

Millimetern, oder auf Zehntel von Millimetern ab, und bei der zweiten Noniusstellung hat man 60 halbe Millimeter und noch drei Zehntel, oder $30{,}3^{mm}$ abzulesen.

Wie gross der von einem Körper erfüllte oder von einem Gefäss abgegrenzte Raum ist, drückt man in Cubikmaasseinheiten aus, welche sich auf die Linearmaasseinheiten, z. B. auf die S. 280 f. namhaft gemachten gründen, z. B. in Cubikmetern, oder Cubikcentimetern oder Cubikzollen des altfranzösischen oder englischen Maasssystems. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen ist die Angabe von Raumbestimmungen in Einheiten des neufranzösischen Maasssystems auch wieder die gewöhnlichere, z. B. die in Cubikcentimetern. Für die Bestimmung grösserer Räume wählt man als Einheit das Liter, welches gleich 1 Cubikdecimeter, also gleich 1000 Cubikcentimetern ist.

Nur bei regelmässig gestalteten Körpern wird man in den Fall kommen, das Volumen ohne Weiteres aus gemessenen Linear-Dimensionen herleiten zu können. In jedem anderen Falle wird man zu Wägungen schreiten müssen, indem man davon ausgeht, dass das Gewicht der Volumeneinheit Wasser bei jeder beliebigen Temperatur bekannt ist (vergl. S. 204) und dass, nach einem bekannten hydrostatischen Gesetze (vergl. S. 128), ein Körper, unter Wasser gewogen, um das Gewicht des von ihm verdrängten Wassers weniger wiegt, als in der Luft. Gesetzt, man habe die Wägungen bei der Temperatur von 4° C. vorgenommen, der starre Körper habe in der Luft p Gramm, im Wasser p' Gramm gewogen, so wiegt das Wasser, welches mit dem Körper gleichen Raum einnimmt, $p - p'$ Gramm, und dies entspricht bei der angegebenen Temperatur einem Raumgehalte von $p - p'$ Cubikcentimetern. Bei jeder anderen Temperatur besteht das einfache Verhältniss zwischen dem Gewichte und Raumgehalte des Wassers nicht mehr; man hat die bekannte Ausdehnung (vergl. S. 204) des Wassers mit in Anschlag zu bringen, um zu finden, wie viel Raum, in Cubikcentimetern ausgedrückt, ein Gramm Wasser von niederer oder höherer Temperatur als 4° C. einnimmt. Ein Gramm Wasser, welches bei 4° C. einen Cubikcentimeter erfüllt, nimmt bei 20° C. einen Raum von 1,00169 CC. ein. Hat eine Wägung bei 20° C. demnach $p - p' = 12{,}300$ Grm. ergeben, so entspricht dies einem Raumgehalte von $12{,}300 \,.\, 1{,}00169 = 12{,}321$ CC.

Wenn der starre Körper, dessen Raumgehalt bestimmt werden soll, in Wasser auflöslich sein sollte, muss er in einer anderen Flüssigkeit, z. B. in absolutem Alkohol oder in Terpenthinöl gewogen werden, und es muss bekannt sein, welchen Raum ein Gramm dieser Flüssigkeiten bei allen den Temperaturen einnimmt, welche bei diesen Beobachtungen vorkommen können.

Wenn das specif. Gewicht eines Körpers bekannt ist, d. h. die Zahl, welche angiebt, wie vielmal mehr oder weniger ein gewisses Volumen eines Körpers wiegt, als ein gleiches Volumen Wasser, so lässt sich hieraus und aus dem absoluten Gewichte des starren Körpers sehr leicht sein

Volumen ableiten. Es sei z. B. bekannt das specif. Gewicht des Silbers bei 20° C. = 10,570, oder genauer, dass die Gewichte gleicher Volumina Silber und Wasser sich bei 20° C. verhalten, wie 10,570 zu 1; so erfüllen 10,570 Gramme Silber bei 20° C. denselben Raum, wie 1 Grm. Wasser, nämlich nach dem oben Erläuterten 1,00169 Cubikcentimeter. Das Volumen von 32,685 Grm. Silber wird mithin bei 20° C. = $32{,}685 \cdot \frac{1{,}00169}{10{,}570} = 3{,}097$ Cubikcentimeter sein.

Das Volumen von Flüssigkeiten bestimmt man entweder durch directes Messen, indem man sie in Gefässe von bekannter Grösse oder solche, welche mit Eintheilung nach einem bestimmten Cubikmaass versehen sind, giesst; oder durch Wägung, wiederum unter der Voraussetzung, dass ihr specif. Gewicht bekannt ist. Das specif. Gewicht des Quecksilbers bei 0° C. ist, gegen das des Wassers von 4° C. als Einheit, = 13,595, d. h. ein bestimmtes Volumen Quecksilber von 0° C. wiegt 13,595mal so viel, als ein gleiches Volumen Wasser von 4° C., oder 13,595 Grm. Quecksilber erfüllen bei 0° C. einen Cubikcentimeter. Es ist S. 199 angegeben, wie sich bei zunehmender Temperatur das Volumen einer Quecksilbermasse ändert, und es ist somit leicht, für höhere Temperaturen das Verhältniss zwischen Gewicht (in Grammen ausgedrückt) und Volumen (in Cubikcentimetern ausgedrückt) zu finden und aus Gewichtsbestimmungen auf die entsprechenden Volumina zu schliessen. Aehnlich wie hier für die Bestimmung des Volumens kleiner Quecksilbermengen, verfährt man auch bei der Bestimmung des Volumens anderer Flüssigkeiten.

Den Hohlraum von Gefässen kann man ebenfalls entweder durch Messen oder durch Wägen bestimmen.

Für grössere Gefässe ermittelt man z. B., wie viel Liter Wasser dieselben fassen. Für kleinere Gefässe bestimmt man mit mehr Genauigkeit die Capacität, indem man sie vollständig mit Quecksilber füllt und dieses dann in einen (z. B. nach Cubikcentimetern) graduirten Cylinder ausfliessen lässt, und in diesem sein Volumen, also auch die Capacität jenes Gefässes, bestimmt. Quecksilber als Flüssigkeit zur Bestimmung der Capacität eines Glasgefässes angewendet, bietet den Vortheil vor Wasser, dass es den Wandungen des Gefässes nicht anhaftet und somit vollständig ausgegossen werden kann.

Durch Wägung ermittelt man den Hohlraum von Gefässen, indem man dieselben erst leer, dann mit Wasser oder Quecksilber gefüllt wägt und den Unterschied beider Gewichte, in Grammen ausgedrückt, mit dem Raumgehalte multiplicirt, welchen Ein Gramm Wasser oder Quecksilber bei der Temperatur einnimmt, bei welcher das Gefäss gefüllt wurde.

Da Quecksilber etwa 13,6mal schwerer ist, als Wasser, so entspricht ein gleicher Wägungsfehler bei Anwendung von Quecksilber einem 13,6mal kleineren Volumen, als bei Anwendung von Wasser; sehr um-

fangreiche Gefässe wird man aber des allzugrossen Gewichtes wegen nicht mit Quecksiber füllen, und das Wasser hat zudem noch den Vorzug, in allen engen Räumen, scharfen Winkeln und Ecken eines Gefässes sich inniger an die Wände anzuschliessen, als dies bei Quecksilber zu erreichen ist. In jedem Falle hat man dafür zu sorgen, dass nicht ausser der Flüssigkeit noch Luft im Gefässe eingeschlossen bleibe. Bei Anwendung von Quecksilber in engen Gefässen vermeidet man die an den Wänden adhärirenden Luftblasen dadurch, dass man durch einen bis auf den Boden des Gefässes reichenden Trichter langsam einfüllt. Die dennoch vorhandenen Blasen kann man durch absichtlich eingeführte grössere Luftblasen verschlucken lassen, oder mittelst eines blanken Eisendrahtes, an welchen sie adhäriren, herausziehen. Bei Anwendung von Wasser muss dasselbe, um es von der eingesogenen Luft zu befreien, entweder gut ausgekocht, oder längere Zeit im luftverdünnten Raume stehen gelassen werden.

Ist der Raumgehalt eines Gefässes einmal bestimmt, so kann es zur Abmessung bestimmter Flüssigkeitsmengen dienen; bei sehr genauen Operationen übrigens nur dann, wenn man bei der Füllung entweder die constante Normaltemperatur, bei welcher das Gefäss geaicht wurde, herstellt oder die erforderlichen Temperaturcorrectionen anbringt.

Auch Gase können auf diese Weise in Glasballons abgemessen werden, deren Rauminhalt vorher durch Wägung der von ihnen aufgenommenen Wassermenge bestimmt ist. Bei der grossen Ausdehnbarkeit der Gase durch die Wärme und der Abhängigkeit ihres Volumens von dem Drucke, unter welchem sie stehen, ist es durchaus erforderlich, diese beiden Elemente mit grosser Genauigkeit zu bestimmen und in Rechnung zu ziehen. Die besten Experimentatoren haben es jedoch vorgezogen, bei der Füllung mit dem reinen und trockenen Gase constante Temperaturen etwa dadurch herzustellen, dass sie den Ballon mit schmelzendem Eise umgaben. Wird der Hahn des so gefüllten Ballons dann auf einen Augenblick geöffnet, so stellt sich der atmosphärische Druck sogleich her und derselbe kann an dem Barometer abgelesen werden.

Um kleinere Mengen gasförmiger oder tropfbarer Flüssigkeiten abzumessen, bedient man sich engerer, mit Theilung versehener Glasgefässe, welche, je nach der besonderen Art ihres Gebrauches, den Namen: Glocken oder Eudiometer, Büretten oder Pipetten führen. Die Theilung ist bei diesen Instrumenten auf die äussere Glaswand mit einem Diamanten eingeritzt oder mit Flusssäuredämpfen eingeätzt. Sie ist entweder so eingerichtet, dass die Abtheilungen gleichem inneren Volumengehalte entsprechen, oder es ist eine willkürliche Längenscala (in Millimeter z. B.) auf die Röhre aufgetragen und es wird durch eine nachträgliche Calibrirung ausgemittelt, welche Volumengehalte den einzelnen Abtheilungen zukommen. In diesem letzteren Falle gehört zu jedem Instrumente eine Tabelle, welche für jeden beobachteten Theilstrich oder

auch noch für geschätzte Unterabtheilungen den Volumengehalt unmittelbar angiebt.

Um die Theilung eines Instrumentes nach gleichen Raumtheilen auszuführen, bedient man sich kurzer, an einem Ende zugeschmolzener Glasröhrchen, welche genau so viel Quecksilber fassen als die Raumtheile, in welche das zu theilende Instrument zerfällt werden soll. Um sich solche Messröhrchen zu verschaffen, füllt man in eine Glasröhre auf der Wage so viel Quecksilber, dessen specifischen Gewichtes man sicher ist, ein, als dem verlangten Volumen entspricht, schneidet hierauf die Röhre über der Quecksilberkuppe durch und schleift sie dann vorsichtig so weit ab, dass jene Quecksilbermasse, wenn die Kuppe mit einem mattgeschliffenen, das Messröhrchen genau schliessenden Glasplättchen niedergedrückt wird, das Röhrchen vollständig ausfüllt. Eine Wägung giebt die Controle, ob man diesen Punkt genau erreicht hat. Das Messröhrchen wird dann jedesmal mit Quecksilber gefüllt und mit dem aufgeschliffenen Deckplättchen geschlossen, die so abgemessenen Mengen werden in die zu theilenden Röhrchen eingefüllt. An diesen verschiebt sich ein mit zwei gegenüberliegenden Einschnitten *CD* versehener Messingring (Fig. 297 und 298), welcher so eingestellt wird, dass die durch die Einschnitte gehende Gesichtsebene die Quecksilberkuppe in ihrem Scheitel berührt. Hat man den Ring in dieser Stellung durch Anziehen der Schraube befestigt, so zieht man längs der Linie *CD* einen Strich mit dem Diamant. Man kann, auf diese Weise fortfahrend, eine Glocke in Raumtheile von 5 CC. Inhalt eintheilen und den Zwischenraum zwischen je zwei Theilstrichen dann durch kürzere Striche in fünf gleiche Unterabtheilungen theilen, welche einzelnen Cubikcentimetern entsprechen, insoweit man der Messröhre zwischen zwei unmittelbar erhaltenen Theilstrichen ein gleichbleibendes Caliber zutrauen darf.

Fig. 297.



Fig. 298.

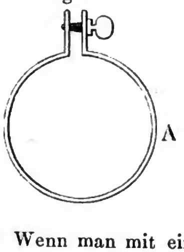
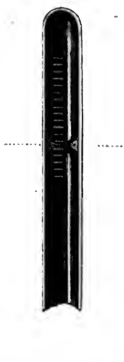


Fig. 299.



Wenn man mit einer so eingetheilten Röhre Gase über Quecksilber misst, so hat man, wie aus Fig. 299 ersichtlich ist, den doppelten Raum zwischen der Horizontalebene des Theilstrichs und der Oberfläche der Quecksilberkuppe dem gemessenen Volumen zuzufügen, da bei der Theilung die Kuppe sich in der Stellung des nach Unten convexen Bogens befand. Um die Grösse dieser Correction für ein gegebenes Rohr zu finden, giesst man einige Tropfen Sublimatlösung auf die Quecksilber-

oberfläche, welche dann in Folge der Bildung von Quecksilberchlorür, welches am Glase adhärirt, sich vollkommen ebnet.

Die mit einer Millimeterscala (ohne Rücksicht auf den inneren Volumengehalt) versehenen Messröhren haben den grossen Vorzug, dass man bei Abmessung von Gasvolumen über Quecksilber an der Theilung zugleich die über das allgemeine Quecksilberniveau herausragende Quecksilbersäule, welche man zur Reduction des Gasvolumens auf den Normaldruck kennen muss, ablesen kann. Um die den einzelnen Theilstrichen entsprechenden Volumengehalte kennen zu lernen, bedient man sich wieder der oben beschriebenen Messröhrchen, indem man nach jeder Einfüllung abliest, welcher Theilstrich den Scheitel der Quecksilberkuppe streift.

Bei den beschriebenen Operationen sind zwei Vorsichtsmaassregeln nicht ausser Acht zu lassen. Die Temperatur des Quecksilbers muss dieselbe sein und während des Verfahrens bleiben, wie die, bei welcher das Messröhrchen angefertigt wurde, daher man weder dieses letztere, noch das Quecksilber unmittelbar mit den Händen anfassen darf. Ferner müssen alle Luftblasen, welche sich beim Einfüllen in das zu calibrirende Rohr an den Wänden ansetzen könnten, sorgfältig (etwa mit einem blanken Eisendrahte) abgelöst und entfernt werden, ehe man zur Bestimmung des Niveaus schreitet.

Wenn das Volumen einer in eine solche calibrirte Röhre über Quecksilber eingetretenen Gasmasse gemessen werden soll, so muss man entweder ihrer völligen Trockenheit versichert sein, oder man muss eine kleine Menge Wasser in die Röhre treten lassen und die Messung so lange verschieben, bis man sicher sein kann, dass der ganze Gasraum sich mit Feuchtigkeit gesättigt hat. Nur in diesen beiden extremen Fällen hat man genügende Anhaltspunkte für eine genaue Messung. Nach der Einfüllung des Gases eine geraume Zeit zu warten, ehe man abliest, ist schon darum nöthig, weil man dann erst versichert sein kann, dass das Gas mit einem dicht neben dem Messapparat aufgehängten Thermometer einerlei Temperatur angenommen hat. Namentlich dann ist diese Vorsicht erforderlich, wenn man die Messröhre durch Berührung mit den Händen oder durch rasche eudiometrische Absorptionen oder Detonationen erhitzt hat.

Ausser der Ablesung des Theilstriches, welcher die Quecksilberkuppe am Scheitel streift (wobei öfter Unterabtheilungen der Theilungsräume geschätzt werden müssen), und der Beobachtung der Temperatur ist noch diejenige des Druckes erforderlich, unter welchem die Gasmasse steht.

Zum genauen Ablesen des Volumens, welches das Gas erfüllt, ist es nöthig, dass das Quecksilber in der das Gas enthaltenden Röhre höher stehe, als ausserhalb derselben. Dieser Unterschied der Quecksilberstände in der Röhre und ausserhalb derselben muss bestimmt und von dem Barometerstande abgezogen werden, damit man den Druck kennen

lerne, unter welchem das Gas bei der Ablesung seines Volumens wirklich stand. Wenn das Gas mit Feuchtigkeit gesättigt ist, hat man, um den Druck zu erfahren, unter welchem die vorhandene Menge Gas in trockenem Zustande das abgelesene Volumen erfüllen würde, auch noch die Höhe der Quecksilbersäule (e) abzuziehen, welcher die Spannkraft des Wasserdampfes bei der Beobachtungstemperatur das Gleichgewicht hält (vergl. S. 244). Der Druck, unter welchem ein trockenes Gas bei dem Barometerstande B und der Differenz D der Quecksilberstände steht, ist $B - D$; der Druck, unter welchem eine Gasmenge, deren Volumen in feuchtem Zustande bestimmt wurde, dasselbe Volumen in trockenem Zustande einnehmen würde $= B - D - e$.

Man habe bei 20° C. und 750^{mm} Barometerstand das Volumen eines trockenen Gases zu 340,0 Volumentheilen bestimmt, und zwar sei hierbei der Unterschied der Quecksilberstände = 30^{mm} gewesen. Der Druck, unter welchem das Gas bei der Ablesung stand, war dann dem einer Quecksilbersäule von 750^{mm} — 30^{mm} = 720^{mm} gleich. — Unter diesem Drucke würde die vorhandene Gasmenge, wenn auf 0° C. erkaltet, sich im Verhältniss von 273 + 20 zu 273 zusammengezogen haben. Das Volumen bei 0° C. würde also $= 340{,}0 \cdot \frac{273}{293} = 316{,}8$ sein. Diese 316,8 Volumeneinheiten Gas bei 0° C. würden, von dem schwächeren Drucke einer 720^{mm} hohen Quecksilbersäule unter den als Normaldruck angenommenen einer Quecksilbersäule von 760^{mm} gebracht, $316{,}8 \cdot \frac{720}{760} = 300{,}1$ Volumeneinheiten geben. Letzteres ist das auf 0° C. und 760^{mm} Quecksilberdruck reducirte Gasvolumen, welches dem bei 20° C. und unter 720^{mm} Quecksilberdruck abgelesenen entspricht.

Man habe das Volumen eines feuchten Gases gleich 172 Raumeinheiten gefunden, als die Temperatur 16° C., der Barometerstand 761,6^{mm}, der Unterschied der Quecksilberstände innerhalb und ausserhalb der Messröhre = 124,2^{mm} war. Die vorhandene Menge Gas würde in trockenem Zustande den Raum von 172 Volumeneinheiten bei 16° C. unter einem Drucke von 761,6 — 124,2 — 13,5 (es ist 13,5^{mm} die Spannkraft des Wasserdampfes bei 16° C., vergl. S. 244) = 623,9^{mm} Quecksilberhöhe einnehmen; bei der Normaltemperatur von 0° C. würde sie den Raum von $172 \cdot \frac{273}{289} = 162{,}5$ Volumeneinheiten einnehmen; sie würde endlich, auf den Normaldruck von 760^{mm} Quecksilberhöhe reducirt, $162{,}5 \cdot \frac{623{,}9}{760} = 133{,}4$ Volumeneinheiten erfüllen, d. h. obiges Gasvolumen ist, auf 0° C. und 760^{mm} Quecksilberdruck reducirt, = 133,4 Volumeneinheiten.

Es sei, um für die angegebenen Reductionen eines feuchten Gases eine ähnliche allgemeine Formel zu gewinnen, wie sie (S. 209) für trockene Gase gegeben wurde, V das Volumen, welches bei der Temperatur t und

dem äusseren Barometerstande B gemessen wurde, D sei der Unterschied des äusseren und inneren Niveaus, e die Spannung des Wasserdampfes bei t^0, so ist das Volumen des trockenen Gases bei 0^0 und 760^{mm} Druck:

$$\mathfrak{V} = V \cdot \frac{B - D - e}{760} \cdot \frac{273}{273 + t}.$$

Für die Gewichtsbestimmungen wird bei wissenschaftlichen Untersuchungen in der übergrossen Mehrzahl der Fälle das neufranzösische Gewichtssystem zu Grunde gelegt. Die Einheit desselben, das Gramm, ist das Gewicht von 1 Cubikcentimeter Wasser bei 4°C., der Temperatur, bei welcher das Wasser die grösste Dichte hat. 1000 Grm. sind = 1 Kilogrm. Die Unterabtheilungen des Gramm sind in folgender Uebersicht enthalten:

1 Grm. =	10 Decigrm. =	100 Centigrm. =	1000 Milligrm.
	1 „ =	10 „ =	100 „
		1 „ =	10 „

Manchmal findet in Deutschland bei chemischen Untersuchungen das Medicinalgewicht noch Anwendung. Die bei solchen Angaben angewendeten Einheiten und Unterabtheilungen zeigt folgende Uebersicht:

1 Pfund =	12 Unzen =	96 Drachmen =	288 Scrupel =	5760 Gran
	1 „ =	8 „ =	24 „ =	480 „
		1 „ =	3 „ =	60 „
			1 „ =	20 „

Das Medicinalpfund ist von dem in dem gewöhnlichen Verkehr angewendeten Civilpfund verschieden, und es stimmen ferner die in verschiedenen deutschen Ländern angewendeten Medicinalpfunde unter sich nicht überein; sie liegen meist zwischen 350 und 360 Grm. Das österreichische Medicinalpfund ist = 420 Grm., das früher sehr verbreitete Nürnberger Medicinalpfund = 357,66 Grm., so dass von letzterem 16,1 Gran auf 1 Grm. gehen.

Das Wägen hat durch die verfeinerte Construction der Wage (vergl. S. 114) einen hohen Grad der Genauigkeit erlangt, allein es erfordert demgemäss auch eine delicate Behandlung des Instrumentes, sowie die gewissenhafteste Aufmerksamkeit auf alle Umstände, welche die Genauigkeit des Resultates trüben könnten. Insbesondere muss die Schneide der Wage, welche die Drehaxe des Systemes bildet, vor jeder Beschädigung behütet werden. Sie schwebt frei, sowohl wenn die Wage nicht gebraucht wird, als wenn die zu wägende Substanz oder die Gewichte auf die Schale gebracht oder von derselben entfernt werden, und wird nur dann, wenn man sich sofort von der Gleichheit der beiderseitigen Belastung überzeugen will, durch eine ganz allmälige stetige Bewegung auf ihre Unterlage von hartem Stein sinken gelassen. Der Wagekasten enthält immer ein Gefäss mit Aetzkalk oder Schwefelsäure, um den möglichst verschlossen

gehaltenen Raum soweit trocken zu erhalten, dass einestheils ein Rosten der Schneiden, anderentheils ein Beschlagen der eingebrachten Gegenstände mit hygroskopischer Feuchtigkeit verhütet wird. Die Thüren des Kastens werden nach jeder Aenderung der Belastung sogleich wieder geschlossen und es ist dies schon darum erforderlich, um die auf die Operation selbst störend einwirkenden Luftströmungen, welche durch die Bewegungen und die Körperwärme des Beobachters eingeleitet werden, möglichst von der Wage abzuschliessen.

Man muss vermeiden, die zu wägenden Substanzen mit erhöhter Temperatur in den Behälter der Wage einzuführen. Es entstehen hierdurch Luftströmungen, ungleiche Ausdehnung der Wagebalken u. s. w. Alle Gefässe nehmen, während sie sich abkühlen, an Gewicht zu, indem sie nach und nach die bei gewöhnlicher Temperatur ihnen zukommende Menge hygroskopischer Feuchtigkeit und wohl auch anderer Gase an ihrer Oberfläche verdichten. Sollte der Gewichtsunterschied bestimmt werden, welchen eine in einem Gefässe enthaltene Substanz bei einer chemischen Operation erfährt, und hätte man das Gefäss mit der Substanz vor der Operation kalt, nach derselben aber warm gewogen, so würde der Gewichtsunterschied mit einem merklichen Fehler behaftet sein.

Die Wage muss an einem beschatteten Orte auf einer Unterlage aufgestellt sein, welche an den Erschütterungen des Stubenbodens keinen Antheil nimmt, und bevor man wägt, muss die horizontale Stellung der Wage mit Hülfe einer Libelle oder eines Senkels gesichert sein; der Zeiger muss bei beiderseits freien Wagschalen auf Null des Gradbogens einstehen, vor welchem sich sein unteres Ende bewegt. Die Ueberzeugung, dass beide Wagschalen wirklich gleiche Belastung tragen, verschafft man sich beim Wägen selbst nicht sowohl dadurch, dass der Zeiger wiederum auf Null steht, denn es kann, namentlich bei stärkerer Belastung der Wage, ein Reibungshinderniss die Wage in dieser Lage trotz kleiner Gewichtsunterschiede auf beiden Wagschalen festhalten. Es ist vielmehr immer gerathen, die Wage in mässigen auf dem angebrachten Gradbogen verfolgbaren Oscillationen schwingen zu lassen, und sich von der Gleichheit der Schwingungsbogen zu beiden Seiten der Nullinie zu überzeugen.

Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregel kann man auf einer gut construirten und noch hinlänglich empfindlichen chemischen Wage, selbst bei Belastungen bis zu 100 Grm. noch Ausschläge durch ein Zehntel eines Milligrammes erhalten. Da Gewichte für die Zehntel des Milligrammes so klein ausfallen, dass ihre Handhabung unverhältnissmässige Sorgfalt und Zeit erfordern würde, so hat man an den neueren Wagen die beiden Arme mit einer Theilung versehen, und zwar ist der horizontale Abstand von dem Drehpunkte bis zum Aufhängepunkte der Schalen in 10 gleiche Theile eingetheilt. Feine Messingdrähtchen (sogenannte Reiter) sind so gebogen, dass sie mittelst der Pincette oder

eines eigens dazu im Wagekasten angebrachten Drahtes auf den Arm der Wage aufgesetzt und auf demselben verschoben werden können. Ihr Gewicht beträgt 10 Milligramm, so dass sie auf den ersten Theilstrich vom Drehungspunkte der Wage aus aufgesetzt, die nämliche Wirkung äussern, wie ein auf die Wagschale gelegtes Milligrammgewicht. Es ist aber leicht, die Abstände zwischen je zwei Theilpunkten des Wagebalkens durch Schätzung noch in Zehntel abzutheilen und auf diese Weise mittelst der Reitergewichte die Genauigkeit der Wägung noch auf Zehntel Milligramme auszudehnen.

Die Körper, deren Gewicht durch Abwägung bestimmt wird, sowie die Gewichte, deren man sich dazu bedient, sind während des Versuchs in Luft getaucht und erscheinen folglich um so viel leichter, als das Gewicht der Luft beträgt, welches sie verdrängen (vergl. S. 128).

Bezüglich der Gewichte kann dieser Umstand nur insofern eine Bedeutung haben, als sie nicht immer aus gleicher Materie gebildet werden und die Luft nicht immer einerlei Dichtigkeit beibehält. Das Gramm ist deshalb bei der Regelung des neufranzösischen Gewichtssystemes festgesetzt worden als das Gewicht von 1 Cubikcentimeter Wasser bei 4° C., unter der Annahme, dass die Wägung im luftleeren Raume vorgenommen sei. In den sehr seltenen Fällen, wo es darauf ankommen mag, das Gewicht eines Körpers mit dem absoluten Werthe des Gramm zu vergleichen, hat man daher wegen des Gewichtsverlustes in der Luft, welchen die Gewichtstücke erleiden, eine kleine Berichtigung vorzunehmen. Sie besteht darin, das gefundene Gewicht um so viel zu vermindern, als bei der herrschenden Temperatur und unter dem herrschenden Druck das Luftvolumen wiegt, welches die angewendeten Gewichtstücke verdrängen; denn um diesen Betrag ist offenbar der gewogene Körper zu schwer gefunden worden. Unter den am meisten gebräuchlichen Gewichten verdrängt, unter 760^{mm} Druck und bei der mittleren Temperatur von 16° C.:

1 Grm.	Messing	0,000153	Grm. Luft
1 „	Silber	0,000116	„ „
1 „	Platin	0,000057	„ „

Dieser oder ein sehr nahe kommender Betrag wäre also von dem gefundenen Gewichte des Körpers so vielmal abzuziehen, als dasselbe in Grammen ausmacht. Der Werth dieser Berichtigung überschreitet, wie man sieht, selbst bei der Wahl von Platingewichten sehr leicht die Grenzen der mit einer guten Wage erreichbaren Genauigkeit.

Dennoch kann dieselbe unbedenklich in der grossen Mehrzahl von Fällen unberücksichtigt bleiben, wo es sich nur um Ausmittelung von Gewichtsverhältnissen handelt und die angewendeten Gewichte aus einerlei Stoff verfertigt sind.

Von grösserem Belange ist der Gewichtsverlust, welchen die Körper selbst durch das Abwägen in der Luft erfahren, besonders bei der ge-

nauen Bestimmung des Verhältnisses der Gewichte von Substanzen, deren Dichte sehr verschieden ist.

Die Ausführung der bezüglichen Correction bei einem Körper erfordert Kenntniss seines räumlichen Inhaltes. Derselbe sei V, das durch Abwägen in der Luft bestimmte Gewicht P, das Gewicht von 1 Cubikcentimeter Luft bei der gerade herrschenden Dichtigkeit δ (vergl. S. 209), so ist das auf den leeren Raum reducirte Gewicht $P' = P + V \cdot \delta$.

Es seien beispielsweise Quecksilber, Glas und Wasser, und zwar 10 Grm. von jeder dieser Substanzen bei 0°C. und 760^{mm} Druck abgewogen worden. Das Volumen des Quecksilbers ist dann 0,736, das des Glases 4, das des Wassers 10 Cubikcentimeter, und es sind somit die auf den leeren Raum reducirten Gewichte dieser Körper, da 1 Cubikcentimeter Luft 0,00129 Grm. wiegt:

$10 + 0{,}00129 \cdot 0{,}736 = 10{,}00095$ Grm. Quecksilber
$10 + 0{,}00129 \cdot 4 = 10{,}0052$ „ Glas
$10 + 0{,}00129 \cdot 10 = 10{,}0129$ „ Wasser.

Die wahren Gewichte dieser Körper sind also merklich verschieden, obschon sie einander auf der Wage das Gleichgewicht halten.

Das Gewicht des von einem zu wägenden Körper verdrängten Volumens Luft ändert sich unter den Umständen, unter welchen gewöhnlich wissenschaftliche Untersuchungen ausgeführt werden, hauptsächlich je nach der Temperatur. Die vorkommenden Schwankungen des Barometerstandes sind von geringerem Einfluss. Man kann sich daher gewöhnlich damit begnügen, dem unmittelbar gefundenen Gewichte eines Körpers das Gewicht eines gleich grossen Volumens Luft von der Temperatur, welche bei der Wägung statthatte, zuzufügen. Die im folgenden Abschnitte (S. 335) gegebene Tabelle des Gewichtes von 1 Cubikcentimeter Luft bei verschiedenen Temperaturen, erleichtert die Berechnung dieser Correction. Streng genommen müsste man ausser dem Thermometer- und Barometerstand auch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft mit in Betracht ziehen. Indessen hat man nur bei Bestimmungen der höchsten Genauigkeit, bei welchen ausserdem äusserst feine experimentelle Hülfsmittel angewendet werden, auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen, welcher nur einen sehr geringen Einfluss auf das Endresultat ausübt.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Das Verhältniss des Gewichtes eines Körpers zu dem Volumen desselben wird als *Dichtigkeit* bezeichnet; die Zahl, welche ausdrückt, wievielmal grösser oder kleiner die Dichtigkeit eines Körpers ist, als die eines anderen, nennt man das *specifische Gewicht* des ersteren Körpers, bezogen auf das des anderen als Einheit. Die specifischen Gewichte der Körper geben das Verhältniss der absoluten Gewichte gleicher Volume derselben.

Die Zahlen für die specifischen Gewichte der Körper sind nur relative; eine vereinzelte Zahl, als Ausdruck eines specifischen Gewichts, hat keinen Sinn, sondern nur in Beziehung auf eine andere Zahl als das specif. Gewicht eines anderen Körpers. Das specif. Gewicht des Platins ist (ungefähr) = 2, bezogen auf das des Silbers als Einheit; = 8, bezogen auf das des Quarzes als Einheit; = 21, bezogen auf das des Wassers als Einheit. Das heisst: das Gewicht eines Stückes Platin ist das 2fache von dem eines Stückes Silber von gleichem Volumen; das 8fache von dem eines Stückes Quarz von gleichem Volumen; das 21fache von dem eines gleichen Volumens Wasser.

Man ist übereingekommen, die specifischen Gewichte der festen und der tropfbarflüssigen Körper zu beziehen auf das des Wassers als Einheit, und wo eine Zahl für das specifische Gewicht eines solchen Körpers ohne weiteren Zusatz gegeben wird, gilt stets die stillschweigende Voraussetzung, das specifische Gewicht des Wassers werde = 1 angenommen. Da bei dem Wasser die meist gebrauchte Volumeneinheit, das Cubikcentimeter, auch der meist gebrauchten Gewichtseinheit, dem Gramm, entspricht (genau genommen wiegt 1 Cubikcentimeter Wasser nur bei 4° C., und bei keiner anderen Temperatur, 1 Gramm), so entspringt hieraus der Vortheil, dass die specifischen Gewichte der festen und der tropfbarflüssigen Körper unmittelbar auch die absoluten Gewichte von 1 Cubikcentimeter derselben ausdrücken. Die specifischen Gewichte: 21 für Platin, 10,5 für Silber, drücken auch aus, dass 1 Cubikcentimeter

Platin 21 und 1 Cubikcentimeter Silber 10,5 Grm. wiegt; denn sie beziehen sich auf das specifische Gewicht des Wassers als Einheit und sagen, dass überhaupt ein bestimmtes Volumen Platin 21 und dasselbe Volumen Silber 10,5mal soviel wiege, wie ein gleiches Volumen Wasser; 1 Cubikcentimeter Wasser wiegt aber 1 Grm.

Bei den elastischflüssigen Körpern, den Gasen und Dämpfen, wird gewöhnlich die Angabe des specifischen Gewichts bezogen auf das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft als Einheit.[1]

Der Begriff des specifischen Gewichtes, die Dichtigkeit, geht hervor aus der gleichzeitigen Betrachtung des absoluten Gewichtes und des Volumens eines Körpers, aus der Vergleichung dieser beiden Eigenschaften; er ist der Ausdruck des Verhältnisses derselben. Verändert sich eine der beiden verglichenen Grössen, so wird auch das Verhältniss ein anderes. Das absolute Gewicht eines Körpers ist nämlich unveränderlich, aber auf das Volumen eines Körpers wirken Temperaturveränderungen oft sehr erheblich ein, und zwar im Allgemeinen bei verschiedenen Körpern in verschiedenem Grade. Deshalb ändern sich die Verhältnisse der Dichtigkeiten, die specifischen Gewichte der verschiedenen Körper, mit der Temperatur. Eine gewisse Menge Alkohol wiegt bei 0° C. 0,807mal so viel, wie ein gleiches Volumen Wasser bei 0°C.; bei 70° C. wiegt sie hingegen nur 0,762mal so viel, wie ein gleiches Volumen Wasser bei 70°C. Der Alkohol dehnt sich nämlich durch Erwärmen von 0° auf 70° C. viel stärker aus als das Wasser, sein Volumen wird im Verhältniss zu dem gleichbleibenden Gewicht in höherem Grade vermehrt und sein specifisches Gewicht entsprechend im Vergleiche zu dem des Wassers vermindert.

Bei den elastischflüssigen Körpern zeigt sich meistens für gleiche Temperaturerhöhung gleiche oder mindestens nahezu gleiche Ausdehnung. Demgemäss zeigen die meisten elastischflüssigen Körper dieselben specifischen Gewichte, bei welcher Temperatur man diese auch bestimmt, sofern nämlich nur die specif. Gewichte für dieselbe Temperatur verglichen werden. Eine gewisse Menge Wasserstoffgas hat, unter sonst gleichen Umständen, bei 0° C. das 0,0693fache Gewicht von dem eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft bei 0°, und bei 100° C. auch das 0,0693-fache von dem eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft bei 100°C. Nie indess darf man das bei einem Gas für Eine Temperatur gefundene Verhältniss zwischen Gewicht und Volumen mit dem für ein anderes Gas für eine verschiedene Temperatur gefundenen Verhältniss zwischen Gewicht und Volumen zum Zweck der Bestimmung ihrer specifischen Gewichte unmittelbar vergleichen, und Dasselbe, wie für die Temperatur, gilt auch für den Druck, je nach dessen Verschiedenheit sich das von derselben Menge eines Gases erfüllte Volumen so erheblich ändern kann.

Für die festen und die flüssigen Körper giebt man gewöhnlich an, bei welcher Temperatur ihr specifisches Gewicht bestimmt ist, d. h., wie viel mal grösser oder kleiner bei einer bestimmten Temperatur das Ge-

wicht eines gewissen Volumens von ihnen ist, wie das eines gleichen Volumens Wasser von derselben oder (was bestimmt hervorzuheben ist) einer anderen (genau anzugebenden) Temperatur. Für Gase und Dämpfe drückt die Angabe des specifischen Gewichtes aus, wievielmal grösser oder kleiner das Gewicht eines gewissen Volumens von ihnen ist, wie das eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft unter demselben Druck und bei derselben Temperatur; nur in seltneren, unten specieller zu besprechenden Fällen ist die ausdrückliche Angabe des Druckes und der Temperatur nöthig.

Wir betrachten jetzt die einzelnen Verfahrungsweisen, das specifische Gewicht der Körper für die verschiedenen Aggregatzustände zu ermitteln. Das specifische Gewicht gehört zu denjenigen physikalischen Eigenschaften, deren Angabe auch bei Beschreibung von Substanzen aus dem vorzugsweise chemischen Gesichtspunkte in sehr vielen Fällen durchaus gefordert wird; für flüssige Verbindungen wird es bereits fast immer angegeben; für flüchtige ist die Dampfdichte ein wesentlicher Anhaltspunkt für die chemische Formel; für feste Verbindungen wird immer mehr auch das specifische Gewicht bestimmt. Es erscheint hiernach angemessen, auf eine ausführliche Anleitung zur Bestimmung des specifischen Gewichts einzugehen.

Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper.

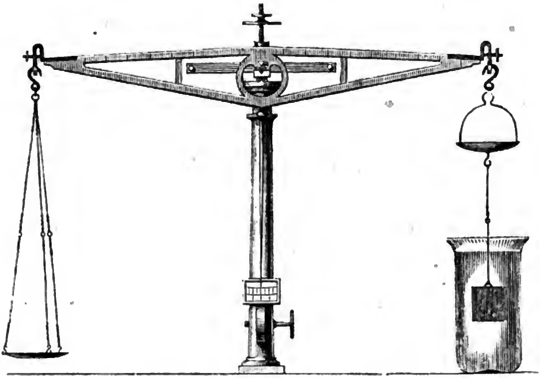
Die Bestimmung, in welchen Verhältnissen die specifischen Gewichte fester Körper unter sich stehen, wird nur selten in der Art ausgeführt, dass man von ihnen gleich grosse Volume darstellt und das Verhältniss der absoluten Gewichte derselben aufsucht. Auf diese Weise hat man z. B. die specifischen Gewichte ganzer Hölzer bestimmt, welche gleichsam ein Gemenge von Holzfaser und Luft (in den Zwischenräumen) sind; bei der Wägung künstlich gleich gross gearbeiteter Stücke Ebenholz und Lindenholz fand man z. B. das erstere nahezu doppelt so schwer als das letztere, das specifische Gewicht des Ebenholzes mithin das Doppelte von dem des Lindenholzes.

Es ist selten thunlich, den auf ihr specifisches Gewicht zu untersuchenden Körpern gleiches Volumen zu geben, und zwar ein solches, für welches man auch weiss, wieviel es mit Wasser gefüllt wiegen würde; die Kenntniss des letzteren Gewichtes wäre aber nothwendig, um die Angabe des specifischen Gewichtes der zu untersuchenden Substanz auf das des Wassers als Einheit beziehen zu können. Leichter und genauer erhält man das specifische Gewicht eines Körpers, wenn man sein Gewicht unmittelbar mit dem eines gleich grossen Volumens Wasser vergleicht.

Ein Mittel zu dieser Vergleichung bietet der S. 128 erläuterte Satz, dass jeder Körper, welcher in einer Flüssigkeit gewogen wird, gerade soviel von seinem absoluten Gewichte verliert, als ein dem des Körpers

gleiches Volumen Flüssigkeit wiegt. Zur Anwendung dieses Mittels benutzt man die hydrostatische Wage, eine Vorrichtung, welche die genaue Abwägung eines in eine Flüssigkeit eingetauchten Körpers möglich macht. Fig. 300 stellt eine solche vor; den meisten genaueren

Fig. 300.



Wagen ist eine besondere, unten mit einem Häkchen versehene Wagschaale beigegeben, welche an die Stelle einer der gewöhnlich gebrauchten Schaalen angehängt werden kann und mit dieser gleiches Gewicht hat; man kann dann unter diese Wagschaale ein Becherglas mit Wasser setzen. Man bestimmt mittelst einer solchen Wage, welche natürlich unbelastet im Gleichgewichte stehen muss, zuerst das Gewicht des in der Luft befindlichen Körpers, dann des Körpers, wenn er sich in Wasser befindet; den Körper selbst hängt man mittelst eines Haares oder eines möglichst feinen Metalldrahtes, dessen Gewicht bekannt ist, unten an die kürzer hängende Wagschaale.

Es seien beispielsweise bei einem Versuche folgende Gewichte bestimmt worden, als die, welche auf der länger hängenden Wagschaale liegend unter den einzelnen angegebenen Umständen das Gleichgewicht der Wage herstellten:

1) 0,073 Grm., als an die kürzer gehängte Wagschaale der feine Draht frei in der Luft schwebend befestigt war.

2) 23,698 Grm., als an den feinen Draht ein Stück Blei frei in der Luft schwebend befestigt war.

3) 21,612 Grm., als das Bleistück und ein Theil des Drahtes in destillirtem Wasser frei schwebten (Fig. 300).

Aus 1) und 2) folgt das absolute Gewicht des Bleistückes = 23,698 — 0,073 = 23,625; aus 2) und 3) sein Gewichtsverlust in Wasser =

23,698 — 21,612 = 2,086 Grm. Der letztere ist gleich dem Gewichte eines dem des Bleistückes gleichen Volumens Wasser, und die Gewichte gleicher Volume Blei und Wasser verhalten sich somit wie 23,625 zu 2,086, das specifische Gewicht des Bleies bestimmt sich zu $\frac{23,625}{2,086} =$ 11,325.

Bei dieser Bestimmung ist der Gewichtsverlust des in Wasser tauchenden Theils des Drahtes nicht berücksichtigt. Er ist, wenn man den Draht möglichst fein nimmt, sehr gering, und dieses ganze Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts bringt man zweckmässig nur dann in Anwendung, wenn das Volumen des zu untersuchenden Körpers so gross ist, dass man das Volumen des in das Wasser tauchenden Theils des Drahtes dagegen vernachlässigen kann.

Von viel grösserem Einflusse ist meistens die Schwierigkeit, den in Wasser getauchten Körper ganz rein und frei von Luft zu haben, da alle anhängende oder in Zwischenräumen des Körpers enthaltene Luft den Gewichtsverlust in Wasser vergrössert und das specifische Gewicht zu klein erscheinen lässt. Grössere anhängende Luftblasen lassen sich unter Wasser mittelst eines Pinsels wegnehmen; zum vollständigen Wegschaffen der Luft ist oft, wenn die Natur des Körpers es zulässt, Auskochen desselben in Wasser oder Wegschaffen der Luft im luftverdünnten Raume nothwendig. Wir gehen hier auf die dabei vorzunehmenden Operationen nicht näher ein, weil bei Anwendung anderer Bestimmungsweisen sich für Körper, welche z. B. durch Porosität leicht Luft zurückhalten, genauere Resultate erhalten lassen.

Wenn an dem Drahte, statt eines, zwei verschiedene Körper schweben, so ist natürlich ihr Gewicht die Summe ihrer beiden Gewichte, ihr gemeinschaftlicher Gewichtsverlust in Wasser die Summe der Gewichtsverluste, welche sie einzeln zeigen würden. Aus der Bestimmung des gemeinsamen Gewichtsverlustes kann, wenn der Gewichtsverlust des einen Körpers bekannt ist, auf den des anderen und somit auch auf das specifische Gewicht des letzteren geschlossen werden.

Es beruht hierauf ein Verfahren, das specifische Gewicht von Körpern zu finden, welche leichter sind als Wasser, somit nicht für sich in dasselbe ganz eingetaucht gewogen werden können. Es sei z. B. das specifische Gewicht des Wachses, welches auf Wasser schwimmt, zu bestimmen, so wäre der Gang der Operation aus folgenden Gewichtsbestimmungen leicht zu ersehen:

1) 0,082 Grm., das Gewicht des in der Luft frei schwebenden feinen Drahtes;
2) 4,683 Grm., das Gewicht des feinen Drahtes nebst eines daran befestigten Stückes Messing in der Luft;
3) 4,120 Grm., das Gewicht des feinen Drahtes und des Stückes Messing, als letzteres in Wasser getaucht schwebte.

Draht und Messing wurden aus dem Wasser genommen und sorg-

fältig getrocknet, dann ein Stück Wachs durch Umschlingen mit dem Draht an das Messingstück lose befestigt.

4) 10,392 Grm., das Gesammtgewicht des Drahtes, des Messingstückes und des Wachses, bei freiem Schweben in der Luft;

5) 3,980 Grm., das Gewicht des Drahtes, des Messingstückes und des Wachses, als beide letztere in Wasser getaucht schwebten.

Aus 2) und 4) folgt das absolute Gewicht des bei diesem Versuche angewandten Wachses = 10,392 — 4,683 = 5,709 Grm. Der gemeinschaftliche Gewichtsverlust von Wachs und Messing in Wasser war nach 4) und 5) = 10,392 — 3,980 = 6,412, der des Messings allein nach 2) und 3) = 4,683 — 4,120 = 0,563. Der Gewichtsverlust des Wachses allein ist somit = 6,412 — 0,563 = 5,849, und durch Division desselben in das absolute Gewicht des Wachses findet man das specifische Gewicht des letzteren $= \frac{5,709}{5,849} = 0,976$. — Beiläufig könnte man hier aus den Wägungen 1), 2) und 3) auch das specifische Gewicht des angewendeten Messings ableiten.

Man verfährt häufig in ähnlicher Weise bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes von Körpern, welche in Form kleiner Stücke oder eines Pulvers zu untersuchen sind. An das Häkchen der kürzer hängenden Wagschaale hängt man mittelst eines feinen Drahtes einen kleinen Eimer von Glas oder Metall, für welchen das absolute Gewicht und der Gewichtsverlust in Wasser zu ermitteln sind; man bestimmt weiter das absolute Gewicht der zu untersuchenden Substanz und den gemeinschaftlichen Gewichtsverlust des Eimers und der Substanz in Wasser, und leitet daraus, wie eben angegeben, das specifische Gewicht der Substanz ab. Folgendes Beispiel wird das Verfahren erläutern. Man habe beobachtet:

1) 5,391 Grm., Gewicht des feinen Drahtes und des Glaseimers in der Luft;

2) 3,282 Grm., Gewicht des feinen Drahtes und des Glaseimers in Wasser;

3) 10,793 Grm., Gewicht des Drahtes, des (wieder getrockneten) Glaseimers und einer Quantität in den letzteren gefüllter Zirkonkrystalle;

4) 7,015 Grm., Gewicht des Drahtes und des Eimers mit den Zirkonen, wenn letzterer im Wasser eingetaucht schwebt.

Hier ergiebt sich das absolute Gewicht der angewandten Zirkone aus 2) und 3) = 7,511, der Gewichtsverlust des Glaseimers für sich aus 1) und 2) = 2,109, der gemeinschaftliche Gewichtsverlust der Zirkone und des Glaseimers in Wasser aus 3) und 4) = 3,778, der Gewichtsverlust der Zirkone allein mithin = 3,778 — 2,109 = 1,669, und das specifische Gewicht der letzteren $= \frac{7,511}{1,669} = 4,500$.

Bei Bestimmungen des specifischen Gewichtes feinkörniger Substanzen in einem Eimer fällt es oft sehr schwer, alle in den Zwischenräumen enthaltene Luft wegzuschaffen. Behutsames Erhitzen der Substanz mit Wasser in dem Eimer bis zum Kochen des Wassers, oder Verdünnen der Luft über dem Wasser (unter der Glocke einer Luftpumpe) müssen hier häufig angewendet werden. Bei der Entwickelung von Luftblasen kann von der Substanz selbst, wenn diese ein feines Pulver bildet, etwas aufgeschlämmt und fortgerissen werden, und dasselbe ist möglich bei dem Einsenken des mit dem Pulver und etwas Wasser theilweise gefüllten Eimers in das Wasser, welches in dem Becherglase enthalten ist. In einem solchen Falle wäre der Versuch misslungen, sofern bei weiterer Fortsetzung desselben der sich ergebende Gewichtsverlust in Wasser sich auf eine andere Menge Substanz beziehen würde, als zuerst ermittelt war. Es kann in solchen Fällen, wo das specifische Gewicht feiner Pulver zu ermitteln ist, von Vortheil sein, erst nach der Wägung des Pulvers in Wasser das absolute Gewicht desselben zu bestimmen; der Gang der Versuche wird aus folgendem Beispiel klar sein.

1) 10,532 Grm., Gewicht eines feinen Drahtes mit anhängendem Platineimer;

2) 10,041 Grm., Gewicht des Drahtes mit dem Eimer, wenn letzterer in Wasser schwebt.

In den Platineimer wurde gefällter schwefelsaurer Baryt gebracht, mit Wasser angerührt und einige Zeit gekocht; dann der Eimer behutsam mit Wasser gefüllt, in das Becherglas mit Wasser langsam eingesenkt und mittelst des Drahtes an die Wagschaale gehängt. Wäre auch etwas schwefelsaurer Baryt aus dem Eimer in das Wasser des Becherglases gekommen, so würde dies auf den Versuch jetzt keinen Einfluss ausüben. Man finde weiter:

3) 13,837 Grm., Gewicht des Drahtes mit dem Eimer und dem darin befindlichen schwefelsauren Baryt, in Wasser schwebend.

Man nimmt nun behutsamst den Platineimer aus dem Wasser, so dass Nichts von dem darin enthaltenen schwefelsauren Baryt verloren geht, entfernt aus dem Eimer etwas von dem Wasser über dem schwefelsauren Baryt, wenn es ganz klar ist, mittelst Fliesspapier (ohne den schwefelsauren Baryt zu berühren), verdampft den Rest des Wassers bei erhöhter Temperatur, doch unter 100° C. und entfernt die letzten Spuren Feuchtigkeit durch stärkeres Erhitzen. Man finde dann:

4) 15,404 Grm., Gewicht des Drahtes, des Eimers und des wasserfreien schwefelsauren Baryts.

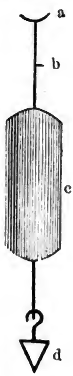
Aus 1) und 4) ergiebt sich das absolute Gewicht des bei dem Versuche in Betracht kommenden schwefelsauren Baryts = 15,404 — 10,532 = 4,872 Grm., aus 1) und 2) der Gewichtsverlust des Platineimers in Wasser = 0,491 Grm., aus 3) und 4) der gemeinschaftliche Gewichts-

verlust des Eimers und des schwefelsauren Baryts = 1,567, der Gewichtsverlust des schwefelsauren Baryts somit = 1,076 und das specifische Gewicht desselben $= \frac{4,872}{1,076} = 4,528$.

Bei allen Verfahrungsweisen zur Bestimmung des specifischen Gewichtes ist es nöthig, anzugeben, bei welcher Temperatur die Bestimmung ausgeführt wurde, d. h. bei welcher Temperatur die specifischen Gewichte der untersuchten Substanz und des Wassers verglichen wurden. Man erhält diese Temperatur leicht durch Einsenken eines Thermometers in das Wasser des Becherglases, in welchem man die Körper bei der Bestimmung des Gewichtsverlustes im Wasser schweben lässt, kurz vor oder nach der Wägung, und lässt, damit die Temperatur um so constanter sei, sie von der Lufttemperatur nicht viel verschieden sein.

Bei Körpern, welche sich in Wasser lösen, nimmt man eine andere Flüssigkeit, um den in ihr statthabenden Gewichtsverlust zu bestimmen. Durch Rechnung ganz in der oben angegebenen Weise erfährt man dann das specifische Gewicht der Substanz, bezogen auf das der angewandten Flüssigkeit als Einheit. Die Reduction auf das des Wassers als Einheit ist dann leicht, wenn man das specifische Gewicht der angewendeten Flüssigkeit kennt, und dieses muss dann immer bestimmt werden. Hat man z. B. gefunden, dass schwefelsaures Kali das specifische Gewicht 3,331 gegen das von Alkohol als Einheit hat, und der angewandte Alkohol bei derselben Temperatur das specifische Gewicht 0,7966 gegen das des Wassers als Einheit, so ist das des schwefelsauren Kalis gegen das des Wassers als Einheit $= 3,331 \times 0,7966 = 2,653$. (Ist eine Substanz *A* specifisch 4mal schwerer als eine Substanz *B*, und letztere 3mal schwerer als eine Substanz *C*, so ist *A* $4 \times 3 = 12$mal specifisch schwerer als *C*.)

Fig. 301.



Auf demselben Principe, wie die vorhergehende Methode, beruht die Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper mittelst des Nicholson'schen Aräometers, Fig. 301. Ein hohler Körper *c* von Blech oder Glas trägt oben an einem Stiele eine Marke *b* und einen kleinen Teller *a*, unten einen kleinen schweren Eimer *d*. Der Schwerpunkt des Instrumentes ist so tief gelegt, dass das Instrument in Wasser getaucht stets, auch wenn bei *a* mässig beschwert, aufrecht schwimmt. Unbeschwert sinkt der Körper *c* nicht ganz in Wasser ein; es sei das Auflegen von *A* Gewichtseinheiten auf den Teller nöthig, das Instrument bis zur Marke *b* einsinken zu lassen. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Substanz legt man (nach Wegnahme des Gewichtes *A*) auf den Teller die Substanz und so viel Gewicht, *B* Gewichtseinheiten, dass das Instrument bis zur Marke *b* eingetaucht schwimmt; bringt dann die Substanz in den Eimer *d*, und muss nun noch *C* Gewichtseinheiten auf

den Teller legen, damit das Instrument wieder bis zur Marke b eintauche. Es ist das Gewicht der Substanz $= A - B$; der Gewichtsverlust derselben in Wasser, $=$ dem Gewichte eines gleichen Volumens Wasser, $= C$, das specifische Gewicht $= \frac{A - B}{C}$.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper mittelst des Aräometers ist wenig genau und bietet höchstens Vortheile, wo das Compendiöse des Apparates in Anschlag kommt, z. B. auf Reisen für die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Mineralien. Die vorher angeführten Verfahrungsweisen geben genauere Resultate, haben aber auch in manchen Beziehungen Nachtheile. Selten hat man feste Körper in solchen Stücken, die ganz dicht und doch gross genug sind, um sich unmittelbar an ein Haar oder einen dünnen Draht gehängt zur Bestimmung des specif. Gewichtes verwenden zu lassen. Bei Anwendung eines Eimers wird, wie er auch gestaltet sei, durch den Widerstand der Flüssigkeit gegen die Bewegung in derselben die Genauigkeit der Wage beeinträchtigt. An guten Wagen ist das Abnehmen und Wechseln der Wagschaalen möglichst zu vermeiden, und die Gehäuse der Wagen bieten selten Raum, das Einbringen der Substanz oder des Eimers in die Flüssigkeit und das Herausnehmen, das Anhängen des Drahtes an das Häkchen u. s. w. bequem vorzunehmen. Ausserdem ist hier stets die Flüssigkeit, in welcher der Gewichtsverlust bestimmt wird, der Luft mit grosser Oberfläche ausgesetzt, und sie kann (Alkohol z. B. durch Wasseranziehung) bald sich verändern und selbst ein anderes specifisches Gewicht annehmen. Ein anderes Verfahren, welches diese Mängel nicht theilt, ist deshalb gewöhnlich vorzuziehen.

Wenn man in einem Gefässe genau eine bestimmte Menge, A Gewichtstheile, Wasser abgrenzen kann, bei Anwesenheit von B Gewichtstheilen eines festen Körpers in dem Gefäss aber nur noch a Gewichtstheile Wasser in dasselbe hineingehen, so erfüllt offenbar der feste Körper so viel Raum, wie $A - a$ Gewichtstheile Wasser (sein Volumen verhindert $A - a$ Gewichtstheile Wasser am Hineingehen in das Gefäss); die Gewichte gleicher Volume des festen Körpers und des Wassers verhalten sich wie B zu $A - a$, und das specifische Gewicht des ersteren ist $= \frac{B}{A - a}$.

Fig. 302.



Man wendet gewöhnlich Gefässe von der Form Fig. 302 an, Glasfläschchen mit so weitem Halse, dass die Substanz, deren specifisches Gewicht zu bestimmen ist, in grobe Stückchen zerkleinert sich bequem hineinbringen lässt, und mit genau passendem eingeschliffenem Glasstöpsel. Den Glasstöpsel lässt man gewöhnlich aus einer dicken Thermometerröhre bestehen, so dass bei Erwärmung der Flüssigkeit in dem geschlossenen Gefässe ein Theil derselben durch die feine Oeffnung

des Stöpsels austreten kann; man kann auch dem massiven Stöpsel an der Seite eine feine Furche in der Richtung seiner Axe geben, welche leichter offen zu halten ist als die feine Oeffnung in einem Stücke Thermometerröhre, die sich durch ein feines Körnchen einer festen Substanz leicht verstopft. — Andere Formen des Gefässes kommen manchmal noch in Anwendung. Die in Fig. 303 dargestellte eignet sich sehr gut für zerkleinerte feste Körper; die Form Fig. 304 (wo eine aufgeschliffene Glasplatte die Stelle des Glasstöpsels vertritt) dient häufig für Mineralien, von welchen oft ein einzelner, nicht zu zerkleinernder Krystall auf sein specifisches Gewicht zu untersuchen ist; einen Apparat wie Fig. 305 wendet man zweckmässig an, wenn man den zu untersuchenden festen Körpern die Gestalt von Cylindern geben kann (der Stöpsel muss namentlich hier mit grösster Sorgfalt eingeschliffen sein, um immer genau gleich tief in das Glas hineinzugehen; bei dem Wägen stellt man den Cylinder in das Blech-Stativ, Fig. 306, gesteckt auf die Wage). Das genaue Abgrenzen einer constanten Menge Wasser gelingt am leichtesten mit einem Apparate, wie Fig. 303; mehr Uebung ist nöthig, um mit den Apparaten Fig. 304 und Fig. 305 ebenso genaue Resultate zu erhalten. Die Resultate fallen genauer aus, wenn der Raum der Gefässe möglichst von der zu untersuchenden festen Substanz erfüllt wird, und es ist deshalb vortheilhaft, mehrere solcher Gläschen zu haben, um immer eines anwenden zu können, das von der vorhandenen Menge fester Substanz möglichst ausgefüllt werde.

Fig. 303.

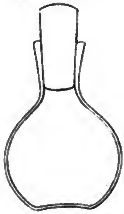


Fig. 304.

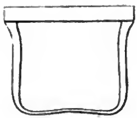


Fig. 305.





Fig. 306.

Für jedes Gläschen wird das absolute Gewicht bestimmt und ermittelt, wieviel Wasser es bei eingesetztem Stöpsel (oder bei Fig. 304 bei aufgesetzter Deckplatte) fasst. Das Gläschen wird mit destillirtem Wasser ganz gefüllt und der Stöpsel mit mässigem Druck eingesetzt; leicht bleibt eine Luftblase an dem unteren Theile des Stöpsels, was sich vermeiden lässt, wenn man den Stöpsel vorher einige Zeit in Wasser liegen liess, so dass seine Oberfläche vollständig benetzt ist. Das Gläschen wird rasch mittelst Fliesspapier vollständig abgetrocknet und dabei, um Temperaturveränderung des eingeschlossenen Wassers zu vermeiden,

stets nur oben am Halse angefasst. Bei verschiedenen Temperaturen fasst ein Gläschen verschiedene Gewichte Wasser. Man bestimmt für mehrere Temperaturen dieses Gewicht, so dass man aus diesen Bestimmungen auf das Gewicht für die zwischenliegenden Temperaturen und jede vorkommende Versuchstemperatur schliessen kann; es ist anzurathen, diese Bestimmungen möglichst zu vervielfachen, weil man bei ihnen leicht eine Controle für die Genauigkeit der Resultate hat und die Handhabung des Apparates am besten kennen lernt. In dem Gläschen selbst wägt man die Substanz, deren specifisches Gewicht ermittelt werden soll; nach dem nachherigen Uebergiessen der Substanz mit Wasser kann durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Kochen die anhängende und in den Zwischenräumen enthaltene Luft leicht ausgetrieben werden; bei Gläschen von der Form Fig. 303 oder 305 bewirkt man dies oft passender dadurch, dass man einen Korkstöpsel mit eingesetztem Glasröhrchen aufsteckt, welches mittelst einer Cautschukröhre mit einer kleinen Handluftpumpe verbunden ist, und mittelst einiger Kolbenstösse die Luft über dem Wasser verdünnt. Dann wird das Gläschen (nach Kochen, erst wenn wieder abgekühlt) mit Wasser vollständig gefüllt und nach eingesetztem Stöpsel abgetrocknet und gewogen. Als die Temperatur des Wassers im Gläschen betrachtet man gewöhnlich die der umgebenden Luft; genauer erfährt man sie bei Gläschen von der Form Fig. 303 oder 305, wenn man sie in eine Schaale mit Wasser stellt, so dass dieses sie bis in die Nähe des ausgeschliffenen Theils (am Halse) umgiebt; ein in das umgebende Wasser eintauchendes Thermometer giebt die Temperatur desselben an; man setzt den Stöpsel auf, trocknet den herausragenden Theil des Gläschens mittelst Fliesspapier ab, nimmt nun erst das Gläschen aus dem umgebenden Wasser und trocknet den übrigen Theil seiner Oberfläche. Zweckmässig lässt man das umgebende Wasser einige Grade (etwa 2^0 bis 5^0) wärmer sein, als die Lufttemperatur ist, damit beim Abtrocknen sich das Wasser im Gläschen zusammenziehe und nicht etwas davon durch die feine Röhre oder die Furche des Stöpsels austrete.

Wenige Beispiele werden das Gesagte veranschaulichen. Man habe bestimmt:

1) 14,382 Grm., Gewicht des Gläschens (leer und trocken);

2) 25,627 Grm., Gewicht des Gläschens, mit Wasser bei 22^0 C. gefüllt;

3) 34,603 Grm., Gewicht des (wieder getrockneten) Gläschens mit Flussspathstücken;

4) 39,473 Grm., Gewicht des Gläschens mit Flussspath und Wasser bei 22^0 C. gefüllt.

Aus 1) und 3) folgt das absolute Gewicht des Flussspaths = 20,221 Grm.; aus 1) und 2) das Gewicht des das leere Gläschen füllenden Wassers = 11,245 Grm., aus 3) und 4) das Gewicht des das theilweise mit Flussspath gefüllte Gläschen füllenden Wassers = 4,870 Grm. Der

Flussspath erfüllt somit soviel Raum, wie 11,245 — 4,870 = 6,375 Grm. Wasser, und sein specif. Gewicht ist $= \frac{20,221}{6,375} = 3,172$, gegen Wasser von 22° C. als Einheit.

Es ist leicht einzusehen, wie bei Versuchen mit Substanzen, die nicht in Berührung mit der Luft gewogen werden dürfen, verfahren wird (die Substanz wird, aus einer sie schützenden Flüssigkeit herausgenommen, rasch abgetrocknet und in das theilweise mit einer solchen Flüssigkeit gefüllte Gläschen gebracht), und wie bei Substanzen, für welche wegen ihrer Löslichkeit in Wasser eine andere Flüssigkeit angewendet werden muss. Beispielsweise möge die Bestimmung des specif. Gewichtes des Kaliums in Steinöl von 0,758 specif. Gewicht (bei der Versuchstemperatur) angeführt werden:

1) 14,320 Grm., Gewicht des leeren Gläschens;
2) 22,784 Grm., Gewicht des mit Steinöl vollständig gefüllten Gläschens;
3) 17,852 Grm., Gewicht des mit Steinöl theilweise gefüllten Gläschens;
4) 20,428 Grm., Gewicht des die vorhergehende Menge Steinöl und einige Kaliumstücke enthaltenden Gläschens;
5) 23,103 Grm., Gewicht des Gläschens mit den Kaliumstücken und mit Steinöl vollständig gefüllt.

Aus 3) und 4) folgt das absolute Gewicht des Kaliums = 2,576 Grm.; nach 1) und 2) fasst das Gläschen leer 8,464 Grm. Steinöl; Gläschen und Kalium wiegen zusammen 14,320 + 2,576 = 16,896 Grm., und dies Gewicht von 5) abgezogen, giebt 6,207 als das Gewicht, welches das Gläschen nach dem Einbringen des Kaliums noch an Steinöl fasst. Das Kalium nimmt also denselben Raum ein, wie 8,464 — 6,207 = 2,257 Grm. Steinöl, und sein specifisches Gewicht ist $\frac{2,576}{2,257} = 1,141$ gegen das des Steinöls als Einheit, und $= 1,141 \times 0,758 = 0,865$ bezogen auf das des Wassers (bei der Versuchstemperatur) als Einheit.

Den wissenschaftlichen Anforderungen an eine Angabe des specifischen Gewichtes ist genügt, wenn dasselbe für irgend eine Temperatur, gegen das des Wassers bei derselben Temperatur als Einheit, richtig bestimmt ist. Will man — um Resultate, die bei verschiedenen Temperaturen gefunden wurden, vergleichbarer zu machen — jede Angabe auf das specifische Gewicht des Wassers bei 0° (der gewöhnlich angenommenen Normaltemperatur) als Einheit reduciren, so hat man die zuerst gefundene Zahl einfach mit dem specifischen Gewichte des Wassers für die Beobachtungstemperatur (das bei 0° = 1 gesetzt) zu multipliciren oder, da das specifische Gewicht dem Volumen umgekehrt proportional ist, durch das Volumen des Wassers für die Beobachtungstemperatur (das bei 0° = 1 gesetzt) zu dividiren; die S. 204 mitgetheilte Tabelle bietet hierfür die nöthigen Data. Die durch diese Reduction bewirkte

Aenderung der Angabe ist meistens nicht bedeutend. War z. B. das specif. Gewicht des Zinns bei 12° C. = 7,3074 gegen das von Wasser bei 12° C. als Einheit gefunden, so ist es bei 12° C., gegen das von Wasser bei 0° als Einheit, $= \frac{7,3074}{1,00031} = 7,3051$. Selten sind die Bestimmungen des specifischen Gewichtes fester Körper so genau oder für so von der mittleren Temperatur verschiedene Temperaturen ausgeführt, dass eine solche Reduction anzubringen wäre.

Selten auch nur werden diese Bestimmungen mit solcher Genauigkeit ausgeführt, dass für die dabei vorkommenden Wägungen die Reduction auf den leeren Raum (vergl. S. 294) anzubringen wäre. Die Vernachlässigung dieser Reduction lässt das specifische Gewicht der schwereren Körper, die verhältnissmässig weniger Gewichtsverlust beim Wägen in der Luft erleiden, zu gross erscheinen. Eine nur annähernd richtige, aber meistens hinreichende Correction lässt sich in folgender Weise leicht anbringen. Man habe z. B. gefunden für Blei und Wasser das Verhältniss der specif. Gewichte uncorrigirt wie 11,325 zu 1. Hiernach wöge in der Luft 1 Cubikcentimeter Blei 11,325 Grm., derselbe Raum Wasser 1 Grm. Aber im luftleeren Raume würde jede dieser Mengen um das Gewicht Eines Cubikcentimeters Luft mehr wiegen. Dieses Gewicht (es lässt sich aus der S. 335 gegebenen Tabelle für die bei dem Versuche stattgehabte Lufttemperatur entnehmen; andere Umstände, den Barometerstand z. B. zu berücksichtigen, ist meistens unnöthig) zu beiden Zahlen zuaddirt, giebt das berichtigte Verhältniss der Gewichte gleicher Volume Blei und Wasser, das dann neuerdings auf das specif. Gewicht des Wassers = 1 zu reduciren ist. Wäre z. B. die Versuchstemperatur 20° C. gewesen, so wäre, da das Gewicht von 1 Cubikcentimeter Luft hier 0,0012 beträgt, das Verhältniss der auf den leeren Raum corrigirten Gewichte in dem eben angeführten Beispiel wie 11,3262 zu 1,0012, oder das corrigirte specif. Gewicht des Bleies $= \frac{11,3262}{1,0012} = 11,313$.

Alle solche Correctionen haben nur dann einen Sinn, wenn ihr Einfluss auf das Endresultat bedeutender ist, als die durch Versuchsfehler bedingte Unsicherheit desselben. Man muss sich immer, durch Wiederholung der Versuche unter etwas geänderten Umständen (z. B. durch Anwendung verschiedener Mengen des festen Körpers) von der Grösse dieser Unsicherheit überzeugen, ehe man versucht, solche feinere Correctionen anzuwenden.

Hat man von einer Substanz nur wenige kleine Stücke, so lässt sich das specifische Gewicht derselben manchmal vortheilhaft so bestimmen, dass man (z. B. durch Zusatz von Weingeist oder von einem Salz zu Wasser) zwei die Substanz nicht angreifende Flüssigkeiten von nahezu gleichem specifischen Gewichte aufsucht, in deren einer jene Substanz

untersinkt, während sie auf der anderen schwimmt; ihr specifisches Gewicht liegt dann zwischen dem der beiden Flüssigkeiten.

Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten.

Die specifischen Gewichte von Flüssigkeiten lassen sich am einfachsten, unmittelbar durch Vergleichung der Gewichte gleicher Volume derselben, bestimmen. Das Seite 303 beschriebene Stöpselgläschen giebt das gewöhnlichst angewendete Mittel ab, gleiche Volume von Wasser und der anderen zu untersuchenden Substanz abzugrenzen und ihr Gewicht ermitteln zu lassen. Es wird leer und dann einmal mit Wasser, das anderemal mit der anderen Flüssigkeit bei derselben Temperatur vollständig gefüllt und sorgfältig abgetrocknet gewogen; durch Division des Gewichtes des Wassers in das Gewicht der anderen Flüssigkeit erhält man das specifische Gewicht der letzteren für die Versuchstemperatur.

Die Gewichtsbestimmungen:
1) 8,395 Grm. für das leere Gläschen;
2) 13,786 Grm. für das mit Wasser bei 16° C. gefüllte Gläschen;
3) 12,690 Grm. für das (nach Entfernung alles Wassers) mit Alkohol bei 16° C. gefüllte Gläschen

geben aus 1) und 2) das Gewicht des Wassers = 5,391, aus 1) und 3) das Gewicht eines gleichen Volumens Alkohol = 4,295, und das specif. Gewicht des untersuchten Alkohols ist hiernach bei 16° C., bezogen auf das des Wassers bei 16° C. als Einheit, $= \frac{4,295}{5,391} = 0,7967$.

Solche Gläschen, wie S. 303 abgebildet, lassen sich leicht mittelst eines kleinen Trichters füllen, und nach dem Gebrauche reinigen und (durch Erwärmen, Einstecken eines Glasröhrchens und Aussaugen) trocknen. Als Versuchstemperatur wird auch hier meist die der umgebenden Luft genommen; leicht wird indess die Flüssigkeit im Gläschen durch Berührung desselben mit der Hand etwas wärmer, oder, wenn eine flüchtige Flüssigkeit untersucht wird und beim Einsetzen des Stöpsels überlauft, durch Verdunstung derselben etwas kälter. Für genaue Bestimmungen eignet sich die in Fig. 307 dargestellte Vorrichtung, welche sich durch Anblasen einer Kugel an eine Glasröhre, Verengen der letzteren an einer Stelle durch Ausziehen, und Einschleifen eines Stöpsels (dieser braucht nicht genau eingeschliffen zu sein) leicht herstellen lässt. An der verengten Stelle ist rechtwinklig zur Axe der Röhre mit dem Diamant ein Strich gezogen; bis an diesen stellt man die Flüssigkeit jedesmal ein, während die Kugel und ein Theil der Röhre in Wasser tauchen, dessen Temperatur durch ein eingesenktes Thermometer angegeben wird. Das Füllen des Gläschens bewerkstelligt man einfach mittelst eines feinen Trichters, den man sich durch Ausziehen einer Glas-

röhre leicht darstellt. Das Entleeren führt man mittelst desselben Trichters *a* aus, in welchen sich eine Cautschukpipette *b* mittelst eines Korkes *c* einsetzen lässt (Fig. 309), und dann durch Erwärmen des Gläschens, mit der Mündung nach unten. Das Gläschen hängt man an den Haken, welcher sich an chemischen Wagen unter der Aufhängevorrichtung einer Wagschaale befindet, mittelst eines Drahtes, Fig. 308, in dessen untere Krümmung man den verengten Theil der Glasröhre einsteckt. Das Einstellen der Flüssigkeit auf den Strich bewirkt man, indem man mittelst eines gedrehten Streifens Fliesspapier, zuletzt mittelst eines fein ausgezogenen Glasstabes, die überschüssige Menge Flüssigkeit wegnimmt; dann wird der leere Raum der Röhre mittelst eines Streifens Fliesspapier getrocknet, der Stöpsel aufgesetzt (welcher hier nur das Verdunsten von Flüssigkeit während der Wägung verhütet) und das Gewicht des abgetrockneten Gläschens ermittelt. Das Austrocknen des Inneren eines solchen Gläschens wird am zweckmässigsten durch längeres Erhitzen in einem aus Blech zusammengebogenen und mit einem eben solchen Deckel bedeckten Kästchen, mittelst einer untergestellten Weingeistlampe, bewerkstelligt. — Für jedes solcher Gläschen, die leicht anzufertigen sind, auch bei kleinen Mengen Flüssigkeit noch genaue Resultate geben und nichts von dieser durch Ueberlaufen verloren gehen lassen, bestimmt man durch einige Versuche das Gewicht des bei verschiedenen Temperaturen sie bis zum Strich erfüllenden Wassers, damit man später für jeden Versuch, wo das specifische Gewicht einer anderen Flüssigkeit bestimmt werden soll, leicht entnehmen kann, mit welchem Gewicht Wasser man das für eine gewisse Temperatur gefundene Gewicht der anderen Flüssigkeit vergleichen soll.

Fig. 307.

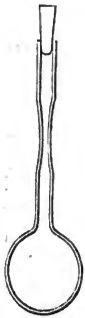
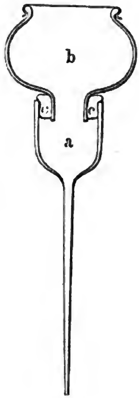


Fig. 308.



Fig. 309.



Nach dem Principe, die Gewichte gleicher Volume verschiedener Flüssigkeiten unmittelbar zu vergleichen, werden die meisten Bestimmungen des specifischen Gewichtes bei wissenschaftlichen Untersuchungen ausgeführt. Es mag hier gleich Einiges über die Correction der Resultate auf den leeren Raum und die Berücksichtigung der Temperatur angeführt werden.

Durch Abwägen gleicher Volume einer Flüssigkeit und Wasser in der Luft erhält man die absoluten Gewichte (G und G_1) etwas zu klein, nämlich um das Gewicht der verdrängten Luft (n). Die durch Wägungen in der Luft unmittelbar gefundenen Gewichte (G und G_1) stehen um so näher in demselben Verhältniss zu einander, wie die auf den luftleeren Raum reducirten ($G + n$ und $G_1 + n$), je weniger sie von einander verschieden sind, d. h. je näher das specifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit mit dem des Wassers übereinstimmt. Nur wenige Flüssigkeiten haben ein von dem des Wassers so verschiedenes specifisches Gewicht, dass die Bestimmung dieser Eigenschaft aus den auf den luftleeren Raum reducirten Gewichten sich erheblich anders ergäbe, als aus den durch die Wägungen in der Luft unmittelbar gegebenen. Wo das specifische Gewicht einer Flüssigkeit mit grosser Schärfe zu bestimmen ist, genügt statt einer Reduction der einzelnen Wägungen auf dem luftleeren Raume im Allgemeinen dieselbe Correction, welche S. 307 besprochen wurde. Es sei z. B. durch Wägungen in der Luft, bei 20°C. Lufttemperatur, gefunden, dass das ein Gläschen mit engem Halse bis zu einem Strich an demselben bei 0°C. füllende Quecksilber 58,965 Grm. wiegt, das denselben Raum bei 0° füllende Wasser 4,332 Grm. Das specif. Gewicht des Quecksilbers bei 0° ist hiernach, gegen das des Wassers bei 0°C. als Einheit, = 13,611. Es wiegt nach dieser Bestimmung 1 Cubikcentimeter Quecksilber in der Luft 13,611 Grm., ein gleiches Volumen Wasser 1 Grm.; im luftleeren Raume wären beide Gewichte um das Gewicht von 1 Cubikcentimeter Luft von 20° C., nämlich um 0,0012 Grm. grösser, und das Verhältniss der auf den luftleeren Raum berichtigten Gewichte somit $\frac{13,611 + 0,0012}{1 + 0,0012} = 13,596$; letztere Zahl giebt das wahre specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° gegen das des Wassers bei 0° als Einheit. — Wenn allgemein S das aus Wägungen in der Luft unmittelbar abgeleitete, auf das des Wassers als Einheit bezogene specifische Gewicht einer Flüssigkeit und n das Gewicht von 1 Cubikcentimeter Luft bei der Lufttemperatur der Wägungen ist, so ist das für den luftleeren Raum berichtigte specif. Gewicht $= \frac{S + n}{1 + n}$; der Werth von n lässt sich aus der S. 335 gegebenen Tabelle leicht entnehmen.

Das Wasser dehnt sich durch Erwärmen, namentlich innerhalb der Temperaturen, bei welchen Bestimmungen des specifischen Gewichtes gewöhnlich angestellt werden, viel weniger aus, als fast alle anderen Flüssigkeiten, und bei verschiedenen Temperaturen ist deshalb das Verhältniss der Gewichte gleicher Volume Wasser und einer anderen Flüssigkeit ein verschiedenes (vergl. S. 296). Um die für verschiedene Temperaturen gefundenen und immer auf Wasser von denselben Temperaturen als Einheit bezogenen specifischen Gewichte auf Eine Temperatur (z. B. 0° C.) reduciren zu können, ist die Kenntniss der Ausdehnung des

Wassers und der anderen Flüssigkeit nöthig. Erstere ist S. 204 angegeben, letztere nur für eine beschränkte Anzahl von Flüssigkeiten ermittelt und im Allgemeinen bei jeder Flüssigkeit eine andere. Ist v_t das Volumen des Wassers bei t^0, V_t das Volumen der anderen Flüssigkeit, um deren specifisches Gewicht es sich gerade handelt, auch bei t^0 (beide Volume bezogen auf das bei 0°C. als Einheit), S_t das für die Temperatur t^0 für die letztere Flüssigkeit gefundene, auf das von Wasser von t^0 als Einheit bezogene specif. Gewicht, so ist das specif. Gewicht dieser Flüssigkeit bei t^0, bezogen auf das des Wassers von 0° als Einheit, $= \frac{S_t}{v_t}$, und das specif. Gewicht der Flüssigkeit bei 0°, bezogen auf das des Wassers bei 0° als Einheit, $= \frac{S_t \cdot V_t}{v_t}$.

Es sei z. B. die Uebereinstimmung zweier Bestimmungen des specif. Gewichtes des Alkohols zu beurtheilen, dessen Ausdehnung S. 202 angegeben ist. Eine Bestimmung ergab $S_t = 0{,}809$ bei 5°C., eine andere 0,7996 bei 15°C. Werden aus den Ausdehnungstabellen die Zahlenwerthe für V_t und v_t in die letzte Formel gesucht, so erhält man das specif. Gewicht des Alkohols bei 0°C., bezogen auf das des Wassers bei 0°C.:

$$\text{aus der ersten Bestimmung} = \frac{0{,}809 \ . \ 1{,}0053}{0{,}9999} = 0{,}8134.$$

$$\text{aus der zweiten Bestimmung} = \frac{0{,}7996 \ . \ 1{,}0162}{1{,}0007} = 0{,}8120.$$

Ausser dem im Vorhergehenden besprochenen Verfahren, das specifische Gewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen, findet noch eine andere Methode Anwendung, welche sich darauf gründet, dass ein Körper in eine Flüssigkeit tauchend von seinem Gewichte gerade so viel verliert, als ein gleich grosses Volumen der Flüssigkeit wiegt. Die Gewichtsverluste, welche ein und derselbe Körper beim Wägen in zwei verschiedenen Flüssigkeiten zeigt, drücken also die Gewichte gleicher Volume dieser Flüssigkeiten aus, und stehen im Verhältnisse der specifischen Gewichte derselben. Verliert ein Körper in Wasser G, in einer anderen Flüssigkeit G_1 an Gewicht, so ist das specifische Gewicht der letzteren, bezogen auf das des Wassers als Einheit $= \frac{G_1}{G}$. Als eintauchenden Körper wählt man gewöhnlich ein massives Stück Glas oder ein mittelst Quecksilber beschwertes und zugeschmolzenes Glasgefäss; man hängt ihn an das Häkchen der kürzer hängenden Wagschaale an der hydrostatischen Wage S. 298. Den Gewichtsverlust ermittelt man, indem man 1) den Körper erst in der Luft, dann in Flüssigkeit tauchend wiegt, oder 2) indem man ihn in der Luft hängend nur tarirt und dann, wenn er in Flüssigkeit taucht, so viel Gewicht in die kürzer hängende Wagschaale legt, dass das Gleichgewicht hergestellt wird.

1) Ein Glaskörper wog in der Luft 13,895 Grm., in Wasser tauchend 9,724, in Terpenthinöl tauchend 10,225 Grm. Specif. Gewicht des Terpenthinöls $= \frac{13,895 - 10,225}{13,895 - 9,724} = \frac{3,670}{4,171} = 0,880$.

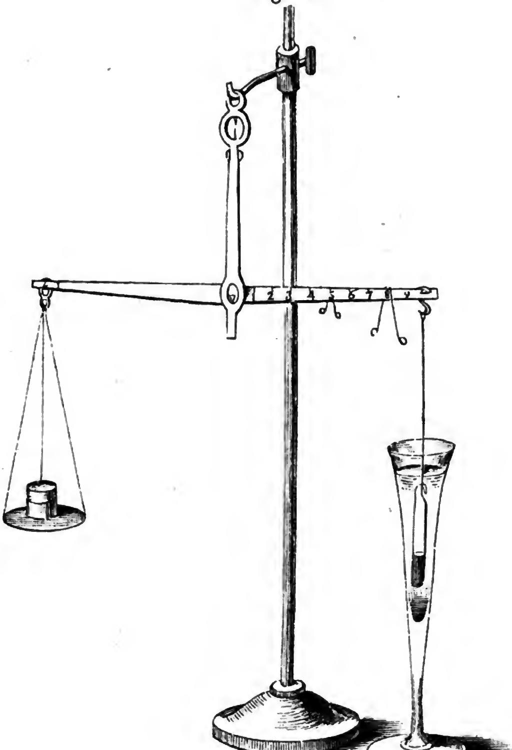
2) Ein Glaskörper wurde in der Luft schwebend ins Gleichgewicht tarirt. Beim Eintauchen desselben in Wasser mussten in die kürzer hängende Wagschaale 4,171, beim Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure 7,153 Grm. zugelegt werden, um das Gleichgewicht herzustellen. Specifisches Gewicht der Säure $= \frac{7,153}{4,171} = 1,715$.

Zum Zwecke genauerer Bestimmungen muss man den Gewichtsverlust des Glaskörpers in Wasser für jede Versuchstemperatur kennen; er ist bei verschiedenen Temperaturen ein etwas verschiedener, wegen der Ausdehnung des Wassers durch die Wärme und der Ausdehnung des Glaskörpers selbst. — Die nach dieser Methode sich bestimmenden specifischen Gewichte werden für die Temperatur und auf den luftleeren Raum gerade so reducirt, wie dies S. 310 f. angegeben ist.

Arbeitet man stets bei nahezu derselben Temperatur (etwa zwischen 10° und 20° C.), so dass sich der Gewichtsverlust des Glaskörpers in Wasser annähernd als stets gleich gross betrachten lässt, so kann dieses Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes in folgender Weise sehr vereinfacht werden. An einer hinreichend empfindlichen Wage (Fig. 310) ist der eine Arm des Balkens zwischen der mittleren Schneide und der Schneide am Ende in 10 gleiche Theile getheilt, und am Ende desselben hängt mittelst eines feinen Platindrahtes ein mit Quecksilber beschwerter Glaskörper, welchem (in der Luft schwebend) die auf der Wagschaale liegende Tara das Gleichgewicht hält. Um, wenn der Glaskörper (wie in der Figur) in eine Flüssigkeit taucht, das Gleichgewicht der Wage herzustellen, dient ein gebogener, auf dem Wagebalken verschiebbarer Draht (in der Figur der grössere), dessen Gewicht dem Gewichtsverluste des Glaskörpers in reinem Wasser genau gleich ist. Man sieht leicht, dass beim Eintauchen des Glaskörpers in eine Flüssigkeit, die specifisch leichter ist als Wasser, der Draht näher dem Mittelpunkte des Wagebalkens hängen muss, um das Gleichgewicht herzustellen; seine Stelle auf der Theilung des Balkens zeigt dann das specifische Gewicht der Flüssigkeit an. Um die zweite Decimalstelle nicht bloss durch Schätzung der Stellung des Drahtes zwischen zwei Theilstrichen zu haben, und selbst auf die dritte schliessen zu können, wendet man noch einen anderen Draht an (den kleineren), dessen Gewicht genau Ein Zehntheil von dem des grösseren ist. Die Stellung der Drähte, wie in Fig. 310, würde ein specifisches Gewicht der Flüssigkeit = 0,850 anzeigen. Bei Flüssigkeiten, deren specifisches Gewicht zwischen 1 und 2 liegt, hängt man noch einen Draht, dessen Gewicht dem des grösseren

genau gleich ist, an den Haken, an welchem der Glaskörper befestigt ist; bei Flüssigkeiten vom specifischen Gewichte 2 bis 3 hängt man an

Fig. 310.



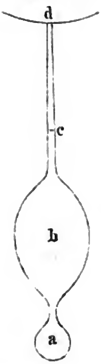
derselben Stelle zwei solche Drähte auf, und vollendet mit dem einen schwereren und dem 10 mal leichteren Drahte auf dem getheilten Arme des Balkens die Herstellung des Gleichgewichtes. Die Wägungen gehen bei Anwendung dieses Apparates rasch vor sich; der Glaskörper kann auch geradezu in Glasgefässe, Flaschen z. B., eingesenkt werden, welche die auf ihr specifisches Gewicht zu prüfende Flüssigkeit enthalten.

Wenn ein Körper in einer Flüssigkeit frei schwimmend nicht völlig untersinkt, so wiegt das von dem eingesunkenen (unter dem Spiegel der Flüssigkeit befindlichen) Theile verdrängte Volumen der Flüssigkeit so viel, wie der ganze schwimmende Körper (vergl. Seite 128). In einer specifisch schwereren Flüssigkeit muss deshalb der ganze schwimmende

Körper schwerer sein, damit ein bestimmtes Volumen desselben (3 Cubikcentimeter z. B.) einsinke; bei stets gleichem Gewichte des schwimmenden Körpers wird der von ihm in einer specifisch schwereren Flüssigkeit einsinkende Theil kleiner sein, als der in einer specifisch leichteren einsinkende. Auf diesen Sätzen beruht die Bestimmung des specifischen Gewichtes mittelst der Aräometer, schwimmender Körper von veränderlichem Gewichte (Gewichtaräometer) oder unveränderlichem Gewichte (Scalenaräometer).

Bei den Gewichtaräometern verändert man das Gewicht eines schwimmenden Körpers, bis derselbe genau bis zu einer Marke in die Flüssigkeit einsinkt; immer wiegt dann das Volumen der Flüssigkeit, welches dem Volumen des eingesunkenen Theils (unter der Marke) gleich ist, so viel wie der ganze schwimmende Körper. Die Gewichte des schwimmenden Körpers, mit welchen er in verschiedenen Flüssigkeiten bis zu der Marke einsinkt, geben die Gewichte gleicher Volume dieser Flüssigkeiten, d. h. sie stehen im Verhältniss der specifischen Gewichte dieser Flüssigkeiten. Als Gewichtaräometer kann man das in Fig. 301 (S. 302) abgebildete Aräometer benutzen; häufiger wendet man eine aus Glas geblasene Vorrichtung, etwa von der in Fig. 311 dargestellten Form an; einen hohlen Glaskörper *b*, welcher unten in *a* mit einer passenden Menge Quecksilber beschwert ist, so dass er stets aufrecht schwimmt, und oben einen dünnen Hals mit einer Marke *c* und einer Schaale *d* hat (weniger zerbrechlich ist das Instrument, wenn an der Stelle des gläsernen Halses ein Platindraht an den Glaskörper angeschmolzen ist). Man bestimmt ein für allemal das Gewicht des Instrumentes *P*, sodann wie viel Gewicht (G) man auf die Schaale legen muss, damit es in reinem Wasser schwimmend bis zur Marke einsinke, und wie viel Gewicht (G_1) aufgelegt werden muss, damit es in der zu untersuchenden Flüssigkeit bis zur Marke einsinke; die Gewichte gleicher Volume Wasser und der anderen Flüssigkeiten sind dann $P + G$ und $P + G_1$, und das specifische Gewicht der letzteren $= \frac{P + G_1}{P + G}$.

Fig. 311.

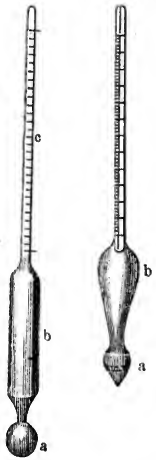


Das leere Aräometer wiege z. B. 20,852 Grm.; damit es in Wasser bis zur Marke einsinke, ist das Auflegen von 7,842, damit es in wässerigem Weingeist bis zur Marke einsinke, ist das Auflegen von 3,108 Grm. nöthig; das specifische Gewicht des wässerigen Weingeistes ist dann $= \frac{20,852 + 3,108}{20,852 + 7,842} = 0,835$.

Ein schwimmender Körper von unveränderlichem Gewichte sinkt in Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewichte ungleich tief ein, nämlich immer so tief, dass das Gewicht der durch den eingesunkenen Theil verdrängten Flüssigkeit so viel wiegt, wie der ganze schwimmende

Körper. Die Scalenaräometer sind solche schwimmende Körper von unveränderlichem Gewichte, aus deren mehr oder weniger tieferem Einsinken bei dem Schwimmen in einer Flüssigkeit auf das specifische Gewicht der letzteren geschlossen wird. Sie haben, aus Glas angefertigt, die in Fig. 312 und 313 dargestellte Einrichtung. Ein hohler Körper *b* trägt einen stärker beschwerten Theil *a* und einen dünnen Hals *c*; durch

Fig. 312. Fig. 313.



die stärkere Beschwerung des Theiles *a* ist der Schwerpunkt des ganzen Instrumentes so tief herabgebracht, dass es stets aufrecht schwimmt; in den Hals *c* ist die auf Papier gezeichnete Scale eingeschoben, und das Instrument ist dann oben verschlossen. Man erkennt leicht, dass das Aräometer um so kleinere Unterschiede des specifischen Gewichtes angeben wird, je dünner der Hals im Verhältniss zu den Dimensionen des ganzen Instrumentes ist. Ein Aräometer, welches für Flüssigkeiten von grösserem und von kleinerem specifischen Gewichte, als das des Wassers, brauchbar sein soll, muss in reinem Wasser etwa bis zur Mitte des Halses einsinken. Um hinreichende Genauigkeit (ein hinlänglich grosses Stück Scale für einen bestimmten Unterschied der specifischen Gewichte) zu erhalten, ohne den Hals des Aräometers allzu lang machen zu müssen, wendet man gewöhnlich für Flüssigkeiten, die specifisch schwerer sind als Wasser, andere Aräometer an, als für die leichteren. Die ersteren Instrumente macht man so schwer, dass sie in reinem Wasser bis nahe zu dem oberen Ende des Halses einsinken; die für leichtere Flüssigkeiten bestimmten Aräometer macht man so schwer, dass sie im Wasser bis nahe zu dem unteren Ende des Halses einsinken.

Bei den gewöhnlich gebrauchten Scalenaräometern stehen die Grade der Scale, bis zu welchen sie in verschiedenen Flüssigkeiten schwimmend einsinken, in keiner anderen Beziehung zu den specifischen Gewichten dieser Flüssigkeiten, als einer empirisch aufzusuchenden. Von solchen Aräometern mit empirischer Scale sind namentlich die nach Baumé, Cartier und Beck häufig angewendet.

Bei den Aräometern nach Baumé (Fig. 314 u. 315 auf S. 316) soll das für Flüssigkeiten von kleinerem specifischen Gewichte als Wasser bestimmte so graduirt sein, dass der Punkt der Scale, bis zu welchem das Instrument in einer Lösung von 1 Thl. Kochsalz in 9 Thln. Wasser einsinkt, mit 0, der Punkt der Scale, bis zu welchem das Instrument in reinem Wasser einsinkt, mit 10 bezeichnet wird; der Raum der Scale zwischen diesen Punkten wird in 10 gleiche Grade getheilt, und solche nach oben noch so weit die Scale reicht aufgetragen. An dem für Flüssigkeiten von grösserem specifischen Gewichte, als das des Wassers, be-

stimmten Aräometer soll der Punkt 0 der Scale der sein, bis zu welchem das Instrument in reinem Wasser einsinkt; der Punkt, bis zu welchem das Instrument in einer Lösung von 15 Thln. Kochsalz in 85 Thln. Wasser einsinkt, soll mit 15 bezeichnet sein, und solche gleiche Grade, wie deren 15 zwischen die beiden erwähnten Punkte gehen, werden noch so viele, als der Raum der Scale erlaubt, nach unten aufgetragen. Die Versuchstemperatur soll die mittlere (eigentlich 17,5°) sein. — Auf den beiden Aräometern ist somit dasselbe specifische Gewicht (das des Wassers) mit ungleichen Zahlen bezeichnet; auf dem einen zeigt eine grössere Gradzahl eine specifisch leichtere, auf dem anderen eine specifisch schwerere Flüssigkeit an. Eine Angabe nach °B. (Graden Baumé) ist nur dann brauchbar, wenn es selbstverständlich oder ausdrücklich gesagt ist, ob sie sich auf das Aräometer für leichtere oder auf das für schwerere Flüssigkeiten bezieht.

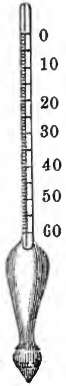
Fig. 314. Fig. 315.

Aräometer von Baumé

1. für Flüssigkeiten leichter als Wasser.



2. für Flüssigkeiten schwerer als Wasser.



Bei Cartier's, nur für leichtere Flüssigkeiten, als Wasser, bestimmter Aräometerscale stimmt der Punkt 22 mit dem auf Baumé's Aräometer überein, aber auf dem ersteren ist von diesem Punkte aus auf- und abwärts der Raum der Scale, welcher 16 Graden nach Baumé entspricht, in 15 Theile getheilt.

An Beck's Aräometerscale ist der Punkt, bis zu welchem das Aräometer in Wasser einsinkt, mit 0, der Punkt, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 0,850 specifischem Gewichte einsinkt, mit 30 bezeichnet, und solche Grade, wie deren 30 zwischen jene beide Punkte gehen, auf- und abwärts aufgetragen. Gewöhnlich ist auch hier die Scale auf zwei Instrumente vertheilt, deren eines für schwerere, das andere für leichtere Flüssigkeiten, als Wasser, bestimmt ist. Auch hier muss für jede Angabe nach Aräometergraden bekannt sein, ob sie auf eine Flüssigkeit von geringerem oder von grösserem specifischen Gewichte, als das des Wassers, geht.

Man hat wiederholt bestimmt, welchen specifischen Gewichten die einzelnen Grade dieser Aräometerscalen entsprechen, aber verschiedene Forscher haben ziemlich abweichende Resultate erhalten. In derselben Flüssigkeit sinken auch gewöhnlich verschiedene Aräometer, die doch angeblich in derselben Weise graduirt sein sollen, bis zu merklich verschiedenen Stellen der Scalen in. Deshalb sind alle Angaben des speci-

fischen Gewichtes, nach Graden einer dieser Aräometerscalen ausgedrückt, etwas unsicher.

Folgende Tabellen zeigen, welche specifischen Gewichte gewöhnlich mit den verschiedenen Graden der genannten Scalen als übereinstimmend betrachtet werden.

Tabelle I.
für Flüssigkeiten leichter als Wasser.

Gr.	Baumé	Cartier	Beck	Gr.	Baumé	Cartier	Beck
70	—	—	0,7083	34	0,854	0,850	0,8333
69	—	—	0,7112	33	0,859	0,855	0,8374
68	—	—	0,7142	32	0,864	0,861	0,8415
67	—	—	0,7173	31	0,869	0,866	0,8457
66	—	—	0,7203	30	0,875	0.872	0,8500
65	—	—	0,7234	29	0,881	0,878	0,8542
64	—	—	0,7265	28	0,886	0,883	0,8585
63	—	—	0,7296	27	0,892	0,889	0.8629
62	—	—	0,7328	26	0,897	0,895	0,8673
61	—	—	0,7359	25	0,903	0,901	0,8717
60	0,744	-	0,7391	24	0,909	0,907	0,8762
59	—	—	0,7423	23	0,915	0,914	0,8808
58	—	—	0,7456	22	0,921	0,921	0,8854
57	—	—	0,7489	21	0,927	0,927	0,8900
56	—	—	0,7522	20	0,933	0,934	0,8947
55	0,763	—	0,7556	19	0,939	0,941	0,8994
54	—	—	0,7589	18	0,946	0,948	0,9042
53	—	—	0,7623	17	0,952	0,955	0,9090
52	—	—	0,7658	16	0,959	0,962	0,9139
51	—	—	0,7692	15	0,965	0,969	0,9189
50	0,784	—	0,7727	14	0,972	0,976	0,9239
49	0,788	—	0,7763	13	0,979	—	0,9289
48	0.792	—	0,7799	12	0,986	—	0,9340
47	0,795	—	0,7834	11	0,992	—	0,9392
46	0,799	—	0,7871	10	1,000	—	0,9444
45	0,803	—	0,7907	9	—	—	0,9497
44	0,807	—	0,7944	8	—	—	0,9550
43	0,811	—	0,7981	7	—	—	0,9604
42	0,816	—	0,8018	6	—	—	0,9659
41	0,820	—	0,8061	5	—	—	0,9714
40	0,824	—	0,8095	4	—	—	0,9770
39	0,829	0,824	0,8133	3	—	—	0,9826
38	0,834	0,829	0,8173	2	—	—	0,9883
37	0,839	0,834	0,8212	1	—	—	0,9941
36	0,844	0,839	0,8252	0	—	—	1,0000
35	0,849	0,845	0,8292				

Tabelle II.
für Flüssigkeiten schwerer als Wasser.

Gr.	Baumé	Beck	Gr.	Baumé	Beck
0	1,000	1,0000	37	1,337	1,2782
1	1,007	1,0059	38	1,349	1,2879
2	1,014	1,0119	39	1,361	1,2977
3	1,020	1,0180	40	1,375	1,3077
4	1,028	1,0241	41	1,388	1,3178
5	1,034	1,0303	42	1,401	1,3281
6	1,041	1,0366	43	1,414	1,3386
7	1,049	1,0429	44	1,428	1,3492
8	1,057	1,0494	45	1,442	1,3600
9	1,064	1,0559	46	1,456	1,3710
10	1,072	1,0625	47	1,470	1,3821
11	1,080	1,0692	48	1,485	1,3934
12	1,088	1,0759	49	1,500	1,4050
13	1,096	1,0828	50	1,515	1,4167
14	1,104	1,0897	51	1,531	1,4286
15	1,113	1,0968	52	1,546	1,4407
16	1,121	1,1039	53	1,562	1,4530
17	1,130	1,1111	54	1,578	1,4655
18	1,138	1,1184	55	1,596	1,4783
19	1,147	1,1258	56	1,615	1,4912
20	1,157	1,1333	57	1,634	1,5044
21	1,166	1,1409	58	1,653	1,5179
22	1,176	1,1486	59	1,671	1,5315
23	1,185	1,1565	60	1,690	1,5454
24	1,195	1,1644	61	1,709	1,5596
25	1,205	1,1724	62	1,729	1,5741
26	1,215	1,1806	63	1,750	1,5888
27	1,225	1,1888	64	1,771	1,6038
28	1,235	1,1972	65	1,793	1,6190
29	1,245	1,2057	66	1,815	1,6346
30	1,256	1,2143	67	1,839	1,6505
31	1,267	1,2230	68	1,864	1,6667
32	1,278	1,2319	69	1,885	1,6832
33	1,289	1,2409	70	1,909	1,7000
34	1,300	1,2500	71	1,935	—
35	1,312	1,2593	72	1,960	—
36	1,324	1,268			

Unter den **Aräometern mit rationeller Scale**, wo die Angaben der Scale in einer wesentlichen, und nicht bloss willkürlichen und conventionellen Beziehung zu den specifischen Gewichten stehen, ist das einfachste und empfehlenswertheste das **Gay-Lussac'sche Volumeter**. Das Princip dieses Instrumentes wird aus Folgendem klar. Sei ein cylindrisches, unten verschlossenes Glasrohr (Fig. 316) in gleiche Theile getheilt und mit so viel Quecksilber beschwert, dass es aufrecht schwimmend in Wasser bis zu dem Theilstriche 100 eintaucht; es ist dann das Gewicht des von 100 Volumtheilen verdrängten Wassers gleich dem Gewichte des Rohres sammt dem Quecksilber. Sinkt der Apparat in einer anderen Flüssigkeit schwimmend bis zum Theilstrich 80 ein, so zeigt dieses, dass das Gewicht der von 80 Volumtheilen verdrängten Flüssigkeit auch gleich ist dem Gewichte des Rohres sammt dem Quecksilber, oder, dass 80 Volumtheile der letzteren Flüssigkeit eben so viel wiegen, wie 100 Volumtheile Wasser; wird das Gewicht von 100 Volumtheilen Wasser = 1 gesetzt, so ist das von 80 Volumtheilen der anderen Flüssigkeit auch = 1, das von 100 Volumtheilen derselben also $\frac{100}{80} = 1{,}25$, und letztere Zahl auch das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit. Sinkt derselbe Apparat, bei unverändertem Gewichte, in einer Flüssigkeit bis zu dem Theilstriche 120 ein, so wiegen von dieser Flüssigkeit 120 Volumtheile so viel, wie 100 Volumtheile Wasser, oder das specifische Gewicht der ersteren Flüssigkeit ist $= \frac{100}{120} = 0{,}833$. Allgemein ist das specifische Gewicht einer Flüssigkeit, in welcher der Apparat bis zu der Stelle y der Scale einsinkt, $= \frac{100}{y}$.

Fig. 316.



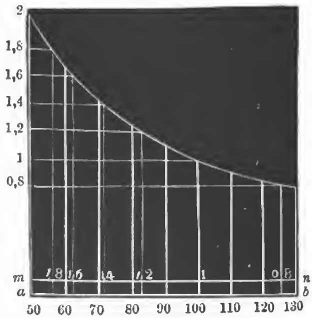
Um nach diesem Principe, welches aus den Angaben einer in gleiche Theile getheilten Scale leicht und sicher das specifische Gewicht abzuleiten gestattet, ein empfindliches Aräometer zu construiren, muss die Scalenröhre im Vergleich zu dem ganzen Instrumente lang und dünn sein, damit z. B. $\frac{1}{100}$ von der Räumlichkeit, welche bei dem Schwimmen des Instrumentes in Wasser untersinkt, auf der Scale eine ansehnliche Länge einnehme. Man giebt dem Instrumente eine Form, wie sie Fig. 317 auf S. 320 darstellt, und bestimmt die Scale desselben sie folgender Weise. Den Punkt der Scalenröhre (welche cylindrisch sein muss), bis zu welchem es in reinem Wasser schwimmt, bezeichnet man mit 100; den, bis zu welchem es in verdünnter Schwefelsäure von 1,25 specif. Gewichte einsinkt, dem oben Angeführten entsprechend mit 80, theilt den Zwischenraum zwischen diesen Punkten in 20 gleiche Theile und setzt die-

selbe Eintheilung nach unten und nach oben fort. Gewöhnlich wendet man zwei Volumeter an; eines für die Flüssigkeiten von grösserem specifischem Gewichte als das des Wassers, welches in Wasser schwimmend bis nahe am oberen Ende des Halses eintaucht und in der angegebenen Weise graduirt wird, und eines für Flüssigkeiten von kleinerem specifischen Gewichte als das des Wassers, welches in Wasser schwimmend bis nahezu an das untere Ende des Halses eintaucht (dieser Punkt wird auch hier mit 100 bezeichnet) und für dessen Graduirung ein zweiter Punkt in der Art gefunden wird, dass man es in wässerigem Weingeist von 0,800 specif. Gewichte schwimmen lässt und den Punkt, bis zu welchem es darin einsinkt, mit 125 bezeichnet.

Fig. 317.



Fig. 318.



Es ist, wenn man das specifische Gewicht einer Flüssigkeit aräometrisch bestimmen will, am besten, sich der in gleiche Theile getheilten Volumeter zu bedienen und die einfache Rechnung auszuführen, welche das aus der Ablesung folgende specifische Gewicht ergiebt. Doch construirt man öfters auch Aräometer, welche das specifische Gewicht einer Flüssigkeit unmittelbar angeben sollen. Es wird genügen, hier das Princip zu erläutern, nach welchem man aus einer gegebenen Volumeterscale eine Scale der specifischen Gewichte ableiten kann. In Fig. 318 stellt die Linie *ab* eine Volumeterscale dar, auf deren Theilstrichen Perpendikel von einer dem entsprechenden specifischen Gewichte proportionalen Länge aufgetragen sind (auf dem Punkte 100 der Volumeterscale ein Perpendikel von der Länge 1, auf 50 eins von der Länge 2 u. s. f.). Die Gipfelpunkte dieser Perpendikel sind durch eine Curve verbunden, deren einzelne Punkte die Zahlen für alle zwischenliegenden specifischen Gewichte repräsentiren. Trägt man auf dem über dem Punkte 50 errichteten Perpendikel die den specifischen Gewichten 0,8, 1, 1,2 u. s. f. entsprechenden Längen auf, zieht aus diesen Punkten Horizontallinien bis

diese die Curve schneiden und fällt aus den Schneidepunkten Perpendikel auf eine horizontale Linie, *mn* z. B., so schneiden diese Perpendikel auf dieser Linie in die Punkte ein, welche den specifischen Gewichten 0,8, 1, 1,2 u. s. w. entsprechen. Letztere Linie, mit der neuen Theilung und der die specifischen Gewichte ausdrückenden Bezeichnung, als Scale an die Stelle der Volumeterscale in das Aräometer gebracht, so dass der Punkt: specif. Gew. 1 sich an der Stelle befindet, wo der mit 100 bezeichnete Theilstrich der Volumeterscale war, macht das Instrument zu einem die specifischen Gewichte unmittelbar angebenden. Man ersieht leicht, dass auf der neuen Scale die Abstände der Theilstriche, welche gleichen Differenzen der specifischen Gewichte entsprechen, ungleich sind, der Abstand zwischen den Strichen für die specif. Gewichte 0,8 und 1 grösser als der zwischen den Strichen für 1 und 1,2; Fig. 319 zeigt noch anschaulicher (an einem nur für Flüssigkeiten von geringerem specifischen Gewichte, als Wasser, bestimmten Aräometer), wie die gleichen Differenzen der specifischen Gewichte entsprechenden Theilstriche oben (für kleinere specifische Gewichte) weiter von einander abstehen als unten.

Fig. 319.



Der Gehalt einer Flüssigkeit an einem darin gelösten Körper lässt sich häufig aus dem specifischen Gewichte derselben beurtheilen; wässeriger Weingeist enthält bei grösserem specifischen Gewichte weniger Alkohol, bei wässeriger Schwefelsäure nimmt das specifische Gewicht mit dem Gehalte an wasserfreier Schwefelsäure zu. Den Gehalt einer Flüssigkeit, welche eine reine Lösung Eines Körpers ist, kann man ersehen, wenn man ihr specifisches Gewicht bestimmt, und in den zu diesem Zwecke durch Versuche festgestellten Tabellen nachsieht, welchem Gehalte an dem gelösten Körper das gefundene specifische Gewicht entspricht. Für einige Flüssigkeiten, wo solche Bestimmungen oft vorkommen, verfertigt man eigene Procent-Aräometer, deren Scale sogleich den gesuchten Procentgehalt an dem gelösten Körper angiebt. Namentlich ist dies der Fall für die Lösungen des Alkohols in Wasser. Die Alkoholometer geben entweder an, wie viel Maass reinen Alkohols in 100 Maass der wässerigen Mischung enthalten sind, oder, wie viel Gewichtstheile Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Mischung enthalten sind; häufig haben sie auch die zwei Scalen für Volumen- und für Gewichtsprocente zusammen. Ihre Anfertigung, wie die aller Procent-Aräometer, gründet sich auf empirische Bestimmungen der Relationen zwischen specif. Gewicht und Procentgehalt; es ist hier nicht der Ort, auf die Einzelnheiten der Anfertigung eines solchen Instrumentes für specielle Fälle einzugehen. Jedes Procent-Aräometer hat natürlich nur eine sehr

beschränkte Anwendung, auf Eine Art von Flüssigkeiten; so die Alkoholometer, Saccharometer (für Zuckerlösungen), Salzspindeln (für Salzlösungen), Procent-Aräometer für die einzelnen Säuren u. s. f. Wo nicht Bestimmungen des Gehaltes derselben Art Flüssigkeit sich sehr häufig wiederholen, ist die Anwendung eines Volumeters, die Bestimmung des specifischen Gewichtes mittelst desselben und die Ableitung des Procentgehaltes aus der entsprechenden Tabelle (solche Tabellen finden sich in allen vollständigeren Lehrbüchern der Chemie) vorzuziehen.

Jedes Procent-Aräometer giebt nur für Eine Temperatur richtige Resultate, und ein Volumeter sinkt in Wasser nur bei Einer Temperatur genau bis zu dem Punkte 100 der Scale ein. Die Anwendung eines Thermometers ist also stets nöthig; dieses ist oft mit dem Aräometer, als der untere Theil desselben, verbunden. Für einzelne Zwecke hat man die Correction für Abweichungen von der Normaltemperatur vorausgesehen und leicht ausführbar gemacht, an dem Thermometer des Alkoholometers z. B. angegeben, wie viel Procente von dem durch das Aräometer unmittelbar angegebenen Procentgehalt an Alkohol bei höherer Temperatur, als die normale, abzuziehen sind, u. s. f.

Jedes Aräometer muss bei der Anstellung eines Versuchs trocken und rein sein, und langsam eingesenkt werden, damit es nicht über die Stelle hinaus, bis zu welcher eingetaucht es schwimmt, benetzt werde; das Gefäss, welches die zu prüfende Flüssigkeit enthält, muss geräumig genug sein, dem Aräometer freie Bewegung zu gestatten, und klar genug, dass genaues Ablesen des Einsenkungspunktes möglich sei.

In seltenen Fällen nur reicht keines der hier angegebenen Hülfsmittel zur Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit aus; so z. B. bei einer in geschlossenem Raume durch Condensation eines Gases erhaltenen Flüssigkeit. Man kann sich hier, um wenigstens das specifische Gewicht annähernd zu erfahren, so helfen, dass man kleine hohle Glaskügelchen, deren specif. Gewichte ungefähr 0,7, 0,8, 0,9 . . . . entsprechen, vor Anstellung des Versuches in die Röhre bringt, in welcher sich die Flüssigkeit sammelt, und zusieht, welche schwimmen und welche untergehen. Hat man z. B. 10 solcher Kügelchen mit den specif. Gewichten 0,7 bis 1,6, und es schwimmen 6, während 4 in der Flüssigkeit zu Boden liegen, so ist das specifische Gewicht derselben zwischen 1,2 und 1,3.

Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen und Dämpfen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der trockenen atmosphärischen Luft, gegen das des Wassers als Einheit, ist in der Art ausgeführt worden, dass man geradezu die Gewichte gleicher Volume beider Flüssigkeiten verglich. Das Verhältniss der specifischen Gewichte beider Körper ist ein veränderliches; das Wasser wird durch Temperaturerhöhung wenig, die Luft stark ausgedehnt; Veränderungen des Druckes,

welche auf das Volumen des Wassers noch keinen Einfluss zeigen, wirken auf das Volumen der Luft sehr erheblich ein. Man ist übereingekommen, unter specifischem Gewichte der Luft das Gewicht eines Volumens Luft bei 0° C. und unter 760mm Quecksilberhöhe Druck zu verstehen, das Gewicht eines gleichen Volumens Wasser bei 4° C. = 1 gesetzt. Ein Beispiel wird eine deutlichere Vorstellung geben, wie die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Luft im Wesentlichen ausgeführt wurde.

Ein mit einem Hahne versehener Glasballon, dessen Capacität = 8754 Cubikcentimeter bei 18° C. bestimmt war, wog mit trockener Luft gefüllt 184,682 Grm. bei 18° C. und 754mm Barometerstand. Soweit ausgepumpt, dass die rückständige Luft nur noch einer Quecksilbersäule von 5mm das Gleichgewicht hielt, wog er 174,217 Grm., und Temperatur der Luft und Barometerstand waren noch dieselben wie vorher. Es waren bei der letzten Wägung nur noch $\frac{5}{754}$ von der Menge Luft in dem Ballon zugegen, welche bei der ersten Wägung darin gewesen waren; $\frac{754 - 5}{754} = \frac{749}{754}$ dieser Menge Luft waren ausgepumpt. Die ausgepumpte Menge wog 184,682 — 174,217 = 10,465 Grm.; die ganze Menge Luft, welche in dem Ballon bei der ersten Wägung enthalten war, wiegt also $\frac{754}{749} \times 10,465 = 10,535$ Grm. 8754 Cubikcentimeter Luft bei 18° C. und 754mm Barometerstand sind aber (vergl. Seite 208) $= 8754 \, . \left(\frac{273}{273 + 18}\right) = 8212,6$ bei 0° C. und 754mm Barometerstand, und $= 8212,6 \, . \left(\frac{754}{760}\right) = 8147,8$ bei 0° C. und 760mm Barometerstand.

8147,8 CC. (Cubikcentimeter) Luft bei 0° und unter 760mm Quecksilberhöhe Druck wiegen also 10,535 Grm.; 1 CC. atmosphärischer Luft mithin 0,001293 Grm. Die letzte Zahl ist auch das specifische Gewicht solcher Luft gegen das des Wassers bei 4° C. als Einheit, denn 1 CC. Wasser wiegt bei 4° C. 1 Grm.

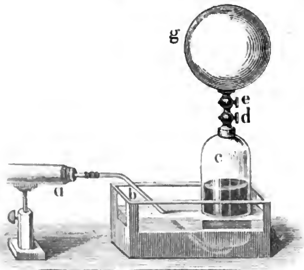
Bei den anderen elastisch-flüssigen Substanzen, bei den Gasen und bei den Dämpfen, bezieht man das specifische Gewicht gewöhnlich auf das der atmosphärischen Luft als Einheit; man giebt an, wieviel mal mehr oder weniger eine gewisse Menge derselben wiegt, wie ein gleiches Volumen atmosphärischer Luft unter denselben Umständen (bei derselben Temperatur und unter demselben Druck). Es ist, wenn solche Angaben für ein Gas oder einen Dampf vorliegen, leicht, das auf atmosphärische Luft bezogene specifische Gewicht auf das specifische Gewicht des Wassers als Einheit zu reduciren. Ist Wasserstoffgas nur 0,0693mal so schwer, Kohlensäuregas 1,524mal so schwer als atmosphärische Luft, so wiegt bei 0° C. und 760mm Barometerstand Wasserstoff-

gas 0,0693 × 0,001293 = 0,0000896, Kohlensäuregas 1,524 × 0,001293 = 0,001971 mal so schwer, als ein gleiches Volumen Wasser von 4° C. Die Zahlen 0,0000896 und 0,001971 geben die specifischen Gewichte des Wasserstoffgases und des Kohlensäuregases unter jenen Umständen gegen das des Wassers von 4° C. als Einheit; sie geben auch die absoluten Gewichte, in Grammen, von je 1 CC. dieser Gase unter den genannten Umständen.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase, welche bei gewöhnlicher Temperatur den elastisch-flüssigen Zustand behaupten, bedient man sich eines geräumigen Glasballons *g* (Fig. 320), welcher mittelst eines Hahnes *e* abgeschlossen werden kann. Die Capacität desselben wird am besten durch Auswägen mit reinem Wasser ermittelt (vgl. S. 286). Das Austrocknen des Ballons geschieht dann durch öfteres Auspumpen der Luft und Wiederzulassen derselben, wo mit der Luft das Wasser als Dampf allmälig austritt; man vollendet das Austrocknen, indem man den Ballon mit einer Röhre, welche Chlorcalciumstücke enthält, und diese Röhre mit einer Luftpumpe verbindet, die Luft aus dem Ballon auspumpt, dann langsam Luft wieder hineintreten lässt, deren Wassergehalt bei dem Ueberstreichen über das Chlorcalcium absorbirt wird, und Wiederholen dieser Operationen. In den getrockneten Ballon wird später das zu untersuchende Gas gefüllt, und das Gewicht desselben mit dem eines gleichen Volumens Luft unter denselben Umständen verglichen.

Der mit trockener Luft gefüllte Ballon wird gewogen, und Lufttemperatur und Barometerstand beobachtet; dann wird der Ballon mittelst einer guten Luftpumpe möglichst luftleer gemacht, und mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt. Man wendet dazu eine Glocke *c* (Fig. 320) an, welche mit einem Hahn *d* versehen ist. Die Glocke *c* wird in eine Quecksilberwanne gesetzt, der Hahn *d* geöffnet, eine Handluftpumpe darüber angeschraubt und die Luft ausgepumpt, bis das Quecksilber in der Glocke bis zum Hahn *d* gestiegen ist; dann wird letzterer geschlossen, die Luftpumpe abgeschraubt und der möglichst luftleere Ballon *g* an ihrer Stelle angeschraubt. Man lässt nun aus einem Gasometer das zu untersuchende Gas durch die Chlorcalciumröhre *a* (zum Zwecke des Trocknens) und die damit verbundene gebogene Glasröhre ausströmen, lässt die ersten Portionen Gas, während die Mündung der Glasröhre unter Quecksilber taucht, in die Luft austreten, damit die atmosphärische

Fig. 320.



Luft aus der Chlorcalciumröhre und der gebogenen Glasröhre verjagt werde, und richtet dann letztere unter die Glocke *c*, die sich nun mit Gas füllt. Vorsichtig öffnet man nun die Hähne *d* und *e*, damit das Gas sich auch in die Kugel *g* verbreite; man schliesst einen der Hähne, wenn das Quecksilber in der Glocke *c* bis an den oberen Theil gestiegen ist, und wartet mit dem Oeffnen des Hahnes, bis sich die Glocke *c* wieder mit Gas gefüllt hat. Man unterbricht das Zuleiten von Gas, wenn bei vollständig geöffneten Hähnen *e* und *d* das Quecksilber in *c* nicht mehr steigt, und schliesst den Hahn *e*. Um die in dem Ballon bei dem früheren Auspumpen zurückgebliebene atmosphärische Luft bis auf ein Unmerkliches zu beseitigen, schraubt man den Ballon ab und pumpt ihn nochmals aus, schraubt ihn wieder auf die, mit Quecksilber wieder ganz angefüllte Glocke *c*, lässt wiederum Gas zutreten und vollendet die Füllung des Ballons *g* wie vorher. Ist der Ballon und ein Theil von *c*, bei geöffneten Hähnen *d* und *e*, mit Gas gefüllt, so unterbricht man die Zuleitung des Gases; man misst nun, wie hoch das Quecksilber in *c* über dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne steht, bestimmt die Temperatur (die Lufttemperatur muss gleichförmig genug sein, um als die des Gases in *g* betrachtet werden zu können) und den Barometerstand, schliesst den Hahn *e*, schraubt den Ballon *g* ab, und bestimmt, wieviel er jetzt leichter oder schwerer ist, als er mit trockener Luft gefüllt war. Damit sind alle Data gegeben, welche zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Gases nöthig sind. Ein Beispiel wird die Berechnung am besten verdeutlichen.

Der mit trockener Luft bei 20°C. und 748^{mm} Barometerstand gefüllte Ballon wiege 173,489 Grm.; seine Capacität sei = 9873,5 CC. Der Ballon sei nach dem zweiten Einfüllen von Wasserstoffgas verschlossen worden, als das Quecksilber in *c* 134^{mm} hoch über dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne stand, bei 19° C. und 749^{mm} Barometerstand; er wiege, unter diesen Umständen mit Wasserstoffgas gefüllt, 162,451 Grm.

9873,5 CC. Luft bei 20° und 748^{mm} Barometerstand sind = 9054,2 CC. bei 0° und 760^{mm} Barometerstand, und wiegen $9054{,}2 \times 0{,}001293 = 11{,}707$ Grm. Der Ballon, luftleer gedacht, wiegt also $173{,}489 - 11{,}707 = 161{,}782$ Grm.

Der, wie eben angegeben, mit Wasserstoffgas gefüllte Ballon wog 162,451 Grm., das darin enthaltene Wasserstoffgas somit $162{,}451 - 161{,}782 = 0{,}669$ Grm. Die darin enthaltene Menge Wasserstoff erfüllte 9873,5 CC. bei 19°C. und unter einen Druck von $749 - 134 = 615^{mm}$ Quecksilberhöhe (unter dem durch den Barometerstand gegebenen Druck, weniger dem dem Drucke der Atmosphäre entgegenwirkenden Drucke der Quecksilbersäule in der Glocke *c*); sie würde bei 0° C. und unter einem Drucke von 760^{mm} Quecksilberhöhe 7470,0 CC. erfüllen, und wenn diese 0,669 Grm. wiegen, so wiegt 1 CC. Wasserstoffgas bei 0° C. und 760^{mm} Barometerstand 0,0000896 Grm. Dieses Gewicht, verglichen mit dem von 1 CC. atmosphärischer Luft unter denselben Um-

ständen, giebt $\frac{0,0000896}{0,001293} = 0,0693$ als das specifische Gewicht des Wasserstoffgases.

Bei diesen Bestimmungen wurden nur die Gewichte berücksichtigt, wie sie bei dem Wägen des Ballons in der Luft unmittelbar erhalten wurden. Da nämlich immer derselbe Ballon gewogen wurde, für welchen hier stets derselbe Gewichtsverlust in der Luft angenommen wurde, ist der letztere nicht von Einfluss. Wenn das Gewicht der Luft, die von dem angewendeten Ballon verdrängt wird, $= x$ ist, so sind die Gewichte

	in der Luft	auf den luftleeren Raum reducirt
des luftleeren Ballons	P	$P + x$
des mit Luft gefüllten Ballons	$P_{,}$	$P_{,} + x$
des mit dem anderen Gase gefüllten Ballons .	$P_{,,}$	$P_{,,} + x$

und es ergiebt sich aus den scheinbaren Gewichten in der Luft wie aus den auf den leeren Raum reducirten das Gewicht der Luft $= P_{,} - P$, das des anderen Gases $= P_{,,} - P$. Nur wird hier vorausgesetzt, der Gewichtsverlust des Ballons in der Luft sei bei allen Wägungen derselbe. Werden aber die Wägungen zu sehr verschiedenen Zeiten gemacht und hat sich dazwischen die Lufttemperatur und der Barometerstand geändert, so ist diese Voraussetzung nicht ganz richtig. Man entgeht dem Einflüsse dieser fehlerhaften Voraussetzung, wenn man den Ballon mittelst eines anderen von möglichst gleichem Volumen, den man an die andere Seite der Wage bringt, und etwas zugelegtes Gewicht äquilibrirt; der Einfluss einer Veränderung in die Dichtigkeit der Luft und damit in dem Gewichtsverlust trifft nun die Lasten der beiden Wagschaalen in gleichem Grade. Man bestimmt hier durch zugelegtes Gewicht, wieviel mehr oder weniger der mit Gas gefüllte Ballon wiegt, als der mit Luft gefüllte. Der vorstehende Versuch, in dieser Weise ausgeführt gedacht, hätte folgende Zahlen ergeben. Der Ballon wäre mit trockener Luft bei 20° C. und 748^{mm} Barometerstand durch den Gegenballon und etwas Gewicht äquilibrirt worden; nach dem Füllen des Ballons mit Wasserstoff bei 19° C. und unter 615^{mm} Quecksilberdruck hätten auf die Wagschaale, an welcher er befestigt war, noch 11,038 Grm. gelegt werden müssen, um das Gleichgewicht der Wage wiederherzustellen. Aus der Capacität des Ballons und dem Thermometer- und Barometerstande bei der ersten Aequilibrirung berechnet sich, wie vorher, das Gewicht der darin enthalten gewesenen Luft zu 11,707 Grm., aus der Bestimmung, bei welcher der mit Wasserstoff gefüllte Ballon an der Wage hing, folgt das Gewicht des darin enthaltenen Wasserstoffs um 11,038 weniger, also $= 0,669$ Grm., und die übrige Berechnung wäre wie vorher.

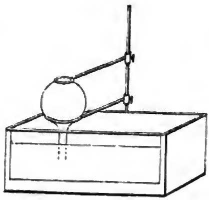
Häufig stehen nur kleinere Volume Gas zu Gebote, und genügt schon eine auch nur annähernd richtige Bestimmung des specifischen Gewichtes, Schlüsse von Wichtigkeit ziehen zu lassen; namentlich wo es sich um die Bestimmung der Zusammensetzung einer Gasmischung han-

delt, ist oft die Kenntniss sehr nützlich, wie gross das specifische Gewicht der Mischung ungefähr ist. Man kann in solchen Fällen mit Vortheil einen leichten, etwa 200 CC. fassenden Glasballon (Fig. 321) anwenden, dessen Hals mit einer Millimeter-Theilung versehen ist und welcher mittelst eines eingeschliffenen Glasstöpsels verschlossen werden kann. Der Glasstöpsel muss sich in den Hals des Ballons fest einsetzen. Für den Ballon ist durch Ausmessen mit Quecksilber (vergl. S. 288) bestimmt, wieviel Cubikcentimeter er bis zu jedem Striche der Theilung fasst. An die Wölbung des Ballons wird ein Stückchen Chlorcalcium, dessen Volumen vernachlässigt werden kann, mittelst eines Tröpfchens

Fig. 321.



Fig. 322.



Wasser und Erhitzen befestigt (angeschmolzen). Man füllt den Ballon vollständig mit Quecksilber, setzt den Stöpsel auf, bringt den Ballon mit der Mündung unter das Quecksilber einer Gaswanne, so dass er mittelst eines eisernen Stativs eine feste Stellung bekommt (Fig. 322), und zieht den Stöpsel aus. Man lässt dann das zu untersuchende Gas in den Ballon treten, bis das Quecksilber in dem Halse desselben noch einige Millimeter höher steht, als das Quecksilber in der Wanne. Nach einiger Zeit, wenn das Gas im Ballon die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hat und durch die Berührung mit dem Chlorcalcium getrocknet worden ist, beobachtet man den Barometer- und Thermometerstand und die Differenz der Quecksilberstände im Halse des Ballons und in der Wanne, steckt unter dem Quecksilber den Stöpsel fest in den Hals des Ballons und bringt letzteren, den Hals stets nach unten, nach sorgfältigem Abwischen des äusserlich anhängenden Quecksilbers auf die Wagschaale und bestimmt das Gewicht. (Bis nach dem Einsetzen des Stöpsels darf der Ballon, um Erwärmung des darin befindlichen Gases zu vermeiden, nicht mit der Hand berührt werden.) Dann dreht man den Ballon herum, so dass alles darin befindliche Quecksilber sich in dem Bauche desselben sammelt, nimmt den Stöpsel weg, setzt eine beiderseits offene Chlorcalciumröhre auf und lässt den Ballon so einige Stunden stehen; das Gas tritt nun heraus und der Kolben füllt sich mit trockener atmosphärischer Luft. (Die Füllung des Kolbens mit trockener atmosphärischer Luft kann beschleunigt werden, wenn man ihn, mit aufgesetzter Chlorcalciumröhre, unter den Recipienten einer Luftpumpe bringt und die Luft wiederholt auspumpt und zulässt.) Man beobachtet alsdann nochmals den Barometer- und Thermometerstand, setzt den Glasstöpsel auf den Ballon und wiegt nun, den Hals des Ballons nach oben, wieder. Bei den beiden Wägungen ist das Gewicht von Ballon und Stöpsel, sowie auch das des Quecksilbers dasselbe; die Gewichtsdifferenz rührt nur

davon her, dass derselbe Raum im Ballon einmal mit Gas, das anderemal mit atmosphärischer Luft gefüllt war.

Es seien bei einem Versuche der Art folgende Resultate erhalten worden. Der Stöpsel wurde in den unter Quecksilber umgestülpten, mit Gas fast ganz gefüllten Ballon eingesetzt, als das Quecksilber im Halse des Ballons 19^{mm} höher stand als in der Wanne, bei 6^0 C. und 761^{mm} Barometerstand; die Capacität des Ballons bis zu dem Theilstriche, bis zu welchem das Quecksilber beim Verschliessen des Ballons in dem Hals desselben stand, sei = 211,2 CC. Das Gewicht des mit Gas gefüllten Ballons sei = 54,621 Grm. gefunden. Nach dem Entweichen des Gases aus dem Ballon und dem Anfüllen des letzteren mit trockener Luft wiege er 54,484 Grm., bei 8^0C. und 762^{mm} Barometerstand.

Bei der letzten Wägung waren im Ballon 211,2 CC. trockener Luft von 8^0C. und bei 762^{mm} Barometerstand, entsprechend 205,7 CC. bei 0^0 und 760^{mm} Barometerstand, im Gewichte von $205{,}7 \times 0{,}001293 = 0{,}266$ Grm. Die bei der ersten Wägung im Ballon enthaltene Gasmenge wog $54{,}621 - 54{,}484 = 0{,}137$ Grm. mehr, also $0{,}266 + 0{,}137 = 0{,}403$ Grm. Sie erfüllte 211,2 CC. bei 6^0C. und $761 - 19 = 742^{mm}$ Quecksilberhöhe Druck, entsprechend 201,8 CC. bei 0^0C. und unter 760^{mm} Quecksilberhöhe Druck; 1 CC. des Gases wiegt also unter den letzteren Umständen $\frac{0{,}403}{201{,}8} = 0{,}001997$ Grm., und das specifische Gewicht des Gases ist, da 1 CC. Luft unter denselben Umständen 0,001293 Grm. wiegt, $= \frac{0{,}001997}{0{,}001293} = 1{,}54$.

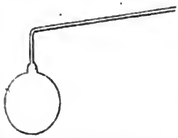
Es ist bei dieser Art, das specifische Gewicht eines Gases zu bestimmen, von besonderer Wichtigkeit, dass zwischen der ersten und der zweiten Wägung keine Spur von dem noch im Ballon enthaltenen Quecksilber verloren gehe, da der Verlust auch nur eines kleinen Tropfen Quecksilbers die ohnehin kleine Differenz zwischen den Gewichten des mit Gas und des mit Luft erfüllten Kolbens erheblich unrichtig werden liesse.

Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Dämpfe, welche nur bei relativ erhöhter Temperatur den elastisch-flüssigen Zustand behaupten, bedient man sich meistens eines Verfahrens, welches auf demselben Principe beruht, wie die im Vorstehenden für die Gase besprochenen Methoden. Man sucht das Gewicht der Menge Dampf, welche unter bekannten Umständen (Temperatur und Druck) einen Raum von bekannter Grösse erfüllt.

Die Dumas'sche Methode der Bestimmung des specifischen Gewichtes von Dämpfen wird in folgender Weise ausgeführt. Ein leichter reiner Glasballon von 250 bis 500 CC. Inhalt wird ausgetrocknet, indem man seinen Hals mit einer Chlorcalciumröhre und diese mit einer kleinen Luftpumpe verbindet, und wiederholt Luft auspumpt und wieder zulässt; die wieder eintretende Luft giebt bei dem Ueberstreichen über das Chlorcalcium ihren Wassergehalt ab, und bald ist der Ballon mit trockener

Luft gefüllt. Der Hals des Ballons wird dann zu einer feinen Röhre ausgezogen, und diese umgebogen und abgeschnitten, so dass der Ballon die Form, wie Fig. 323 zeigt, erhält; der abgeschnittene Rand an der Spitze wird rund geschmolzen, damit weniger leicht etwas von demselben abbreche. In diesem Zustande wird der Ballon, äusserlich rein und trocken abgewischt, gewogen, und der Thermometer- und Barometerstand notirt. Dann wird in den Ballon die zu untersuchende Substanz eingefüllt. Ist diese eine Flüssigkeit, so taucht man die offene Spitze des gelinde erwärmten Ballons in sie ein; bei dem Abkühlen, welches man durch Befeuchten eines auf den Bauch des Ballons anschliessend gelegten Stückes Fliesspapier mittelst einiger Tropfen Aether befördern kann, zieht sich die Flüssigkeit in den Ballon; nöthigenfalls wiederholt man das Erwärmen und Eintauchen der Spitze in die Flüssigkeit. Je nach der Capacität des Ballons und dem muthmaasslichen specifischen Gewichte des Dampfes der Flüssigkeit (wie sich auf dieses schliessen lässt, wird bei der Betrachtung des Zusammenhanges zwischen Aequivalentgewicht und specifischem Gewicht im Dampfzustande ersichtlich werden) lässt man 5 bis 12 Grm. Flüssigkeit in den Ballon treten. Ist der zu untersuchende Körper fest, so wird er geschmolzen und der Ballon an dem Bauche gelinder, an dem Hals und der Spitze stärker erwärmt, mit der letzteren eingetaucht; nachher erwärmt man die ganze fein ausgezogene Spitze, so dass die darin haftende Substanz grösstentheils austritt und freie Communication zwischen der äusseren Luft und dem Inneren des Ballons stattfindet.

Fig. 323.



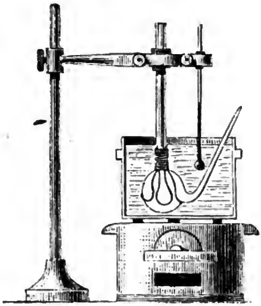
Der so vorgerichtete Ballon wird nun, je nach dem niedriger oder höher liegenden Siedepunkte der zu untersuchenden Substanz, in ein Bad von Wasser, Oel, Chlorcalciumlösung oder Chlorzinklösung gebracht; die Flüssigkeit des Bades befindet sich in einem gusseisernen Gefässe, welches auf einem Ofen steht. Man bringt den Ballon zwischen die Drähte, welche an einem hölzernen Halter (Fig. 324) angebracht sind, und kann ihn mittelst eines dünnen Drahtes, welchen man durch die Drahtschlingen des Halters und um den Bauch des Ballons zieht, noch mehr befestigen. Mittelst dieses Halters wird der Ballon, die Spitze nach oben, in das zweckmässig bereits bis in die Nähe des Siedepunktes der Substanz erhitzte Bad eingesenkt, und durch ein Stativ festgehalten, welches auch ein in das Bad tauchendes Thermometer trägt (Fig. 325, S. 330). Man lässt die Temperatur des Bades steigen, und wenn sie den Siedepunkt der Substanz überschritten hat, beginnt der Dampf aus der Spitze auszuströmen (verdichtet sich die Substanz in der aus dem Bade herausragenden Spitze im festen Zustande, so muss man durch eine genäherte Kohle sie schmelzen und dem Dampfe einen freien Ausgang bewahren).

Fig. 324.



Man lässt die Temperatur fortwährend steigen; sie muss mindestens auf 30° über den Siedepunkt der Substanz, in einigen Fällen (vergleiche S. 341) noch höher gesteigert werden. Nach einiger Zeit wird der Strom des ausströmenden Dampfes schwächer; wenn man der gewünschten Temperatur nahe gekommen, mässigt man nun das Feuer des Ofens, so dass die Temperatur nur sehr langsam steigt. Wenn der Dampfstrom aufgehört hat (eine vor die offene Spitze gebrachte Flamme z. B. nicht mehr bewegt wird), so entfernt man durch eine nahe gehaltene Kohle die in der Spitze und an der Mündung derselben condensirte Flüssigkeit oder feste Substanz, und schmilzt dann mittelst einer Weingeistlampe und des Löthrohrs die Spitze zu; sogleich wird die Temperatur des Bades notirt, der Ballon herausgenommen und der Barometerstand beobachtet.

Fig. 325.



Der abgekühlte, gereinigte (nach der Anwendung eines Oelbades ist oft Eintauchen in Kalilösung nöthig) und abgetrocknete Ballon wird wiederum gewogen. Dann wird seine Spitze in einem weiten Gefäss tief in Quecksilber getaucht, und die Spitze (unter Quecksilber) nahe am erweiterten Halse des Ballons angefeilt und abgebrochen. Das Quecksilber dringt in den Ballon, in welchem bei der niedrigen Temperatur sich der Dampf condensirt hat. War bei dem Sieden der Substanz im Bade alle Luft des Ballons durch den gebildeten Dampf ausgetrieben worden, so erfüllt das Quecksilber jetzt den Ballon vollständig, ohne dass eine Luftblase zurückbleibt; häufig ist indessen das letztere der Fall. Das eingetretene Quecksilber misst man, indem man den Ballon herausnimmt (ist die Stelle, wo die Spitze am Halse abgeschnitten wurde, etwas weit, so ist es vorsichtig, diese Oeffnung zuzuhalten) und in einen nach Cubikcentimetern graduirten Cylinder entleert; war der Ballon ganz mit Quecksilber gefüllt, so giebt das Volumen des letzteren sogleich die Capacität des Ballons. War eine Luftblase zurückgeblieben, so muss das Volumen der letzteren bestimmt werden; man füllt zu dem Ende den Ballon nochmals und jetzt vollständig mit Quecksilber und misst das Volumen des letzteren wieder in dem graduirten Cylinder; die Differenz der Volume Quecksilber, welche in dem Ballon war, als er das einemal noch die Luftblase enthielt und das anderemal ganz mit Quecksilber gefüllt war, giebt das Volumen der Luftblase. — Die Capacität der abgeschnittenen Spitze kommt gegen die des ganzen Ballons nicht in Betracht.

Man hat hiermit alle Data zur Berechnung des specifischen Gewichtes des untersuchten Dampfes. Diese Berechnung selbst lässt sich in etwas verschiedener Form führen, und die gewöhnlich angenommene Form kann auf den ersten Blick unzulässige Voraussetzungen

einzuschliessen scheinen. Man kann in den meisten Fällen sich mit einer Rechnung begnügen, die das Resultat hinreichend angenähert richtig giebt, weil der Einfluss des von ihr nicht Berücksichtigten unerheblich ist im Verhältnisse zum Einflusse anderer Fehlerquellen, die bei diesem Verfahren gewöhnlich vorhanden sind. Bei der Wichtigkeit, welche die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Dämpfe für den Chemiker hat, sind die verschiedenen Rechnungsarten genauer zu betrachten und an Beispielen zu erläutern.

Es seien bei einem Versuche zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Aetherdampfes folgende Resultate erhalten worden. Der zur Spitze ausgezogene Ballon, mit trockener Luft gefüllt, habe bei 20° C. und 759^{mm} Barometerstand 49,632 Grm. gewogen. Die Temperatur des Wasserbades im Moment des Zuschmelzens des Ballons sei 88,5° C. gewesen, der Barometerstand $759{,}5^{mm}$. Der mit Aetherdampf gefüllte und zugeschmolzene Ballon habe 49,992 Grm. gewogen. Bei dem Abbrechen der Spitze des Ballons unter Quecksilber habe sich derselbe vollständig mit Quecksilber gefüllt, und das Volumen des ihn füllenden Quecksilbers sei = 276 Cubikcentimeter gefunden.

Die Rechnung wird gewöhnlich in folgender Art ausgeführt. Die 276 CC. Luft, welche bei der Wägung des luftgefüllten Ballons bei 20° C. und 759^{mm} Barometerstand darin enthalten waren, entsprechen 256,8 CC. bei 0° C. und 760^{mm} Barometerstand und wiegen $256{,}8 \times 0{,}001293 = 0{,}332$ Grm. Der luftleere Ballon wiegt also $49{,}632 - 0{,}332 = 49{,}300$ Grm. Der mit Aetherdampf gefüllte Ballon wog 49,992 Grm. der darin enthaltene Aetherdampf also 0,692 Grm. Letzterer erfüllte 276 CC. bei 88,5° C. und $759{,}5^{mm}$ Barometerstand; könnte er ohne Condensation auf 0° C. erkaltet werden und folgte er dem Mariotte'schen Gesetze, so würde er bei 0° C. und 760^{mm} Barometerstand 208,3 CC. erfüllen und 1 CC. würde unter diesen Umständen $\frac{0{,}692}{208{,}3} = 0{,}003322$ Grm. wiegen. Da 1 CC. atmosphärische Luft unter denselben Umständen 0,001293 Grm. wiegt, ist das specifische Gewicht des Aetherdampfes $= \frac{0{,}003322}{0{,}001293} = 2{,}57$.

Bei dieser Art der Rechnung kann es befremden, dass man das Volumen des Aetherdampfs auf eine Temperatur reducirt, bei welcher der Aether flüssig ist, und dass man für diesen Dampf geradezu annimmt, sein Volumen ändere sich durch Veränderung der Temperatur und des Druckes genau in demselben Verhältnisse, wie das der Luft. Es ist indess leicht einzusehen, dass das Befremdende und Gewagte in dieser Rechnung nur der Form, und nicht der Sache nach stattfindet. Immer kommt es hier darauf an, die Gewichte gleicher Volume Dampf und atmosphärischer Luft unter denselben Umständen zu vergleichen. Dies kann geschehen, indem man für den Aetherdampf das für die Luft Bekannte

als gleichfalls gültig voraussetzt und so, wie es eben geschehen, das Gewicht von 1 CC. Aetherdampf bei 0° C. und 760mm Barometerstand sucht; oder, was allerdings der Form nach gerechtfertigter ist, indem man sucht, wieviel 1 CC. Aetherdampf und wieviel 1 CC. Luft unter den Umständen wiegt, bei welchen der Aetherdampf abgegrenzt (der Ballon zugeschmolzen) wurde. Beide Rechnungsformen müssen zu genau demselben Resultate führen.

Nach der letzteren Art würde die Rechnung folgende Form annehmen. Wie vorher ergiebt sich zunächst das Gewicht des luftleeren Ballons = 49,300 Grm., das Gewicht des Aetherdampfes = 0,692 Grm. Diese Menge Aetherdampf erfüllt bei 88,5° C. und 759,5mm Barometerstand 276 CC.; 1 CC. Aetherdampf wiegt also unter diesen Umständen $\frac{0,692}{276}$ = 0,002507 Grm. 0,001293 Grm. atmosphärische Luft erfüllen bei 0° C. und unter 760mm Barometerstand 1 CC., bei 88,5° C. und 759,5mm Barometerstand aber (vergl. S. 208) 1,325 CC. Wenn 1,325 CC. Luft unter letzteren Umständen 0,001293 Grm. wiegen, so wiegt 1 CC. Luft unter denselben Umständen 0,000976 Grm.; und da 1 CC. Aetherdampf unter denselben Umständen 0,002507 Grm. wiegt, so ist das specifische Gewicht des letzteren $= \frac{0,002507}{0,000976} = 2,57$. Das Resultat ist dasselbe wie vorher gefunden.

Es möge noch ein Beispiel für den Fall gegeben werden, dass die Luft in dem Ballon durch den gebildeten Dampf nicht vollständig ausgetrieben wird. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes des Valeriansäureäthers (dieser siedet bei 131° C.) seien folgende Resultate erhalten: Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons 62,698 Grm., bei 11,5° C. und 754mm Barometerstand. Temperatur des Oelbades bei dem Zuschmelzen des Ballons 161° C.; Barometerstand 753,5mm. Gewicht des den Dampf enthaltenden zugeschmolzenen Ballons 63,574 Grm. Volumen des Quecksilbers, welches bei dem Oeffnen des Ballons unter Quecksilber, bei 10° C. und 753,5mm Barometerstand, eindrang, = 365 CC. Volumen des Quecksilbers, welches den Ballon vollständig füllte, = 372 CC. Die zurückgebliebene Luft betrug mithin 7 CC.

Eine etwas ausführlichere Berechnung dieser Bestimmungen lässt sich in folgender Art ausführen. Das Gewicht des luftleeren Ballons erfährt man zunächst wieder durch Berechnung des Gewichtes der Luft, welche in dem luftgefüllten Ballon bei der ersten Wägung enthalten war; diese Luft erfüllte 372 CC. bei 11,5° C. und 754mm Barometerstand, entsprechend 354,1 CC. bei 0° C. und 760mm Barometerstand, und wiegt also 0,458 Grm. Der Ballon wiegt somit luftleer 62,698 — 0,458 = 62,240 Grm.

Die 7 CC. zurückgebliebene Luft, bei 10° C. und 753,5mm Barometerstand gemessen, entsprechen 6,7 CC. Luft bei 0° C. und 760mm Barometerstand; sie wiegen 6,7 × 0,001293 = 0,0087 Grm. Unter den

Umständen, bei welchen der Ballon zugeschmolzen wurde, bei 161° C. und 753,5mm Barometerstand, erfüllt diese Menge Luft einen Raum von 10,7 CC.

Der mit Dampf und zurückgebliebener Luft erfüllte Ballon wog 63,574 Grm.; nach Abzug des Gewichtes des luftleeren Ballons (62,240 Grm.) erhält man 1,334 Grm. als das Gewicht des Dampfes und der zurückgebliebenen Luft. Letztere wog, wie eben bestimmt, 0,0087 Grm., der Dampf allein also 1,3253 Grm. — Der 372 CC. fassende Ballon enthält so viel Luft, dass diese, wie gleichfalls eben bestimmt, im Moment des Zuschmelzens (bei 161° C.) 10,7 CC. erfüllte; der Dampf erfüllte also bei 161° C. 361,3 CC.

Es ist so ermittelt, dass von dem untersuchten Dampfe 361,3 CC. bei 161° C. und 753,5mm Barometerstand 1,3253 Grm. wiegen. Man kann jetzt wieder die Rechnung in einer der beiden S. 331 f. besprochenen Formen führen. Entweder man reducirt das Volumen des Dampfes auf 0° C. und findet, dass 361,3 CC. Dampf unter den eben erwähnten Umständen 225,3 CC. bei 0° C. (wenn der Dampf ohne sich zu condensiren so weit abgekühlt werden könnte) und 760mm Barometerstand entsprechen und unter letzten Umständen also 1 CC. desselben $\frac{1,3253}{225,3} = 0,005882$ Grm. wiegt, was im Vergleich mit dem Gewichte eines CC. Luft unter denselben Umständen das specif. Gewicht $= \frac{0,005882}{0,001293} = 4,55$ ergiebt. Oder man berechnet sofort, dass 1 CC. Dampf bei 161° C. und 753,5mm Barometerstand $\frac{1,3253}{361,3} = 0,003668$ Grm. wiegt, sucht das Gewicht von 1 CC. Luft unter denselben Umständen, was sich zu 0,0008064 Grm. ergiebt, und findet das specifische Gewicht des Dampfes $= \frac{0,003668}{0,0008064}$ $= 4,55$, wie vorher.

Die Rechnung in dieser ausführlicheren Art wird häufig ausgeführt, und ist eine gute Vorbereitung zum Verständniss des Folgenden; sie ist indess meistens unnöthig, sofern einzelne Umstände dabei nicht berücksichtigt werden, und ohne allzugrosse Weitläufigkeit nicht berücksichtigt werden können, deren Einfluss viel grösser ist, als der von manchen hier mit in Rechnung gezogenen Umständen. Solche nicht berücksichtigte Umstände sind, dass bei der Messung der zurückgebliebenen Luft das Quecksilber in dem Ballon in der Regel höher steht als in dem äusseren Gefäss, und jene Luft somit unter geringerem Drucke, als der Barometerstand angiebt, sich befindet, und ihr Volumen etwas zu gross erscheint; dass das Volumen der Luft auch durch die Dämpfe vergrössert erscheint, welche die untersuchte Substanz bei gewöhnlicher Temperatur bildet; dass auf das Volumen der nach dem Erkalten in dem Ballon condensirten Substanz keine Rücksicht genommen wird; dass die Capacität des Ballons bei der höheren Zuschmelztemperatur eben so gross angenommen

wird, als bei den niedrigeren Temperaturen; und noch mehre andere. Es hilft dann Nichts, Einen Umstand genau in Rechnung zu ziehen, wenn andere einflussreichere vernachlässigt werden, und gegen die eben genannten ist z. B. der Einfluss des Barometerstandes ein untergeordneter, den man füglich unberücksichtigt lassen kann. Der Unterschied der Gewichte gleicher Volume Dampf und Luft bei derselben Temperatur ist bei 760^{mm} Barometerstand kein erheblich anderer, als bei einem anderen der vorkommenden Barometerstände, und der Barometerstand ändert sich meist in der kurzen Zeit zwischen der Wägung des mit Luft gefüllten Ballons und des mit Dampf gefüllten nur äusserst wenig. Das Gewicht der zurückgebliebenen Luft ist, wenn der Versuch gut geleitet wurde, meist auch unerheblich, und von der Differenz der Volume, welche diese Menge Luft bei gewöhnlicher und bei der Zuschmelztemperatur einnimmt, kann man ohne Nachtheil auch absehen. Unter diesen Voraussetzungen vereinfacht sich die Berechnung des specifischen Gewichtes eines Dampfes ungemein.

Statt zuerst das Gewicht des luftleeren Ballons (B) aus dem des mit Luft gefüllten (B') abzuleiten und ersteres Gewicht von dem Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons (B'') abzuziehen, kann man das Gewicht des Dampfes auch so berechnen, dass man zu dem Übergewicht des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten ($P = B'' - B'$) das Gewicht der Luft addirt, welche bei der Wägung des mit Luft gefüllten Ballons in demselben enthalten war; ist n_t das Gewicht von 1 CC. Luft bei der Temperatur t^0 dieser Wägung und V die Capacität des Ballons, so ist letzteres Gewicht der Luft $= V \cdot n_t$. In den vorhergehenden Beispielen wurde zuerst berechnet $B = B' - V \cdot n_t$; dann das Gewicht des Dampfes: $B'' - B = B'' - (B' - V \cdot n_t)$. Letzteres ist aber $= (B'' - B') + V \cdot n_t = P + V \cdot n_t$. Dieses Gewicht Dampf vergleicht man nun unmittelbar mit dem Gewichte eines gleich grossen Volumens Luft bei der Zuschmelztemperatur T^0; das Volumen des Dampfes ist, wenn v CC. Luft zurückgeblieben waren, $= V - v$, und das Gewicht eines gleich grossen Volumens Luft bei T^0 ist, wenn n_T das Gewicht von 1 CC. Luft bei T^0 bedeutet, $= (V - v) \cdot n_T$.

Die sich so ergebende, sehr bequeme Formel für die Berechnung des specif. Gewichtes (S) eines Dampfes

$$S = \frac{P + V \cdot n_t}{(V - v) \cdot n_T},$$

für welche die Bedeutung der Buchstaben eben angegeben wurde, drückt das Endresultat eines nach der im Vorstehenden besprochenen Methode angestellten Versuches hinlänglich genau aus. Die Anwendung derselben wird wesentlich erleichtert durch eine Tabelle, welche die Gewichte von 1 CC. Luft (n) für die verschiedenen Temperaturen voraus berechnet giebt; die folgenden Columnen enthalten diese Grössen von 10 zu 10^0 C.; es ist leicht, sie für jede zwischenliegende Temperatur durch

einfache Proportionalberechnung zu ergänzen. (Die Zahlen gelten streng genommen nur für 760mm Barometerstand; die Abweichungen des bei einem Versuche stattgehabten Barometerstandes sind aber zu vernachlässigen.)

°C.	n	°C.	n	°C.	n
0	0,001293	110	0,000921	220	0,000715
10	0,001248	120	0,000898	230	0,000701
20	0,001205	130	0,000876	240	0,000688
30	0,001165	140	0,000854	250	0,000674
40	0,001128	150	0,000834	260	0,000662
50	0,001093	160	0,000815	270	0,000650
60	0,001060	170	0,000796	280	0,000638
70	0,001029	180	0,000779	290	0,000626
80	0,001000	190	0,000762	300	0,000616
90	0,000972	200	0,000746	310	0,000605
100	0,000946	210	0,000730	320	0,000595

In dem ersten Beispiel (S. 331) war der Gewichtsüberschuss des mit Aetherdampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten $(P) = 49{,}992 - 49{,}632 = 0{,}360$; die Temperatur bei dem Wägen des mit Luft gefüllten Ballons $(t) = 20^0$ C., bei dem Zuschmelzen des Ballons $(T) = 88{,}5^0$ C.; die Capacität des Ballons $(V) = 276$, das Volumen der zurückgebliebenen Luft $(v) = 0$. Sucht man mittelst obiger Tabelle die Werthe von n_t und n_T, so findet man das specif. Gewicht des Aetherdampfes

$$= \frac{0{,}360 + 276 \cdot 0{,}001205}{276 \cdot 0{,}000976} = \frac{0{,}6926}{0{,}2694} = 2{,}57,$$

wie bei der ausführlicheren Rechnung (S. 331 f.).

In dem zweiten Beispiele (S. 332) für Valeriansäureäther war $P = 0{,}876$ Grm., $t = 11{,}5^0$ C., $T = 161^0$ C., $V = 372$ CC., $v = 7$ CC. Das specif. Gewicht des Dampfes berechnet sich zu

$$\frac{0{,}876 + 372 \cdot 0{,}001242}{(372 - 7) \cdot 0{,}000813} = \frac{1{,}338}{0{,}2967} = 4{,}51,$$

während bei ausführlicherer Rechnung 4,55 gefunden wurde (S. 333).

Der mit Dampf gefüllte Ballon wiegt je nach dem specifischen Gewichte des Dampfes mehr oder weniger als der mit Luft gefüllte. Ist der Dampf specifisch leichter als die atmosphärische Luft, so wiegt der Ballon weniger; P ist dann negativ. — Bei der Bestimmung des speci-

fischen Gewichtes des Wasserdampfes seien z. B. folgende Resultate erhalten: Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons 42,683 bei 15° C., des mit Dampf gefüllten 42,390 Grm.; Zuschmelztemperatur 142° C.; Capacität des Ballons 412 CC.; Volumen der zurückgebliebenen Luft 13 CC. Hier ist $P = -0{,}293$, und das specif. Gewicht des Wasserdampfes berechnet sich zu:

$$\frac{-0{,}293 + 412 \,.\, 0{,}001226}{(412 - 13) \,.\, 0{,}000850} = \frac{0{,}2121}{0{,}3391} = 0{,}625.$$

Bei der Dumas'schen Methode der Bestimmung des specifischen Gewichtes von Dämpfen sucht man für einen gegebenen Raum (die Capacität des Ballons), das zugehörige Gewicht Dampf. Man kann umgekehrt für ein gegebenes Gewicht Substanz aufsuchen, welchen Raum dasselbe im Dampfzustande einnimmt. Auf dem letzteren Principe beruht die Gay-Lussac'sche Methode, das specifische Gewicht von Dämpfen zu bestimmen.

Aus einer dünnen und feinen Glasröhre bläst man vor der Lampe eine Kugel von wenigen Millimeter Durchmesser, und zieht die Röhre dicht an der Kugel zu einer feinen Spitze aus, welche 20 bis 30mm lang sein kann. Dieses Kügelchen mit der feinen Spitze wird gewogen, dann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt (durch Erhitzen der Kugel, Eintauchen der Spitze in die Flüssigkeit, Erhitzen der Kugel bis die eingetretene Flüssigkeit lebhaft siedet und grösstentheils als Dampf durch die nach oben gerichtete Spitze entwichen ist, rasches Eintauchen der Spitze in die Flüssigkeit, und Abkühlenlassen der fast ganz gefüllten Kugel mit nach oben gerichteter Spitze), an der Spitze zugeschmolzen und wieder gewogen; man erfährt so das Gewicht der in der Kugel enthaltenen Flüssigkeit, welche die Kugel sammt der Spitze möglichst vollständig erfüllen muss. — Auf einen kleinen Ofen *a* (Fig. 326) stellt man ein gusseisernes, zwei Stativstäbe *o* und *p* tragendes Gefäss *b*, welches man etwa zur Hälfte mit trockenem Quecksilber anfüllt; in dieses Quecksilber stülpt man die mit trockenem Quecksilber vollständig gefüllte röhrenförmige Glocke *c* um, welche in Cubikcentimeter eingetheilt ist, bringt das Glaskügelchen mit der Flüssigkeit vorsichtig unter das Quecksilber und unter die Mündung der Glocke *c*, und lässt es in

Fig. 326.

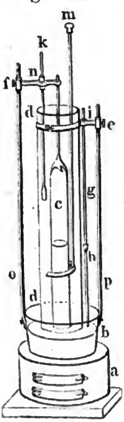
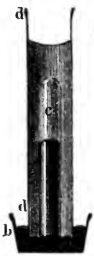


Fig. 327.



den oberen Theil derselben aufsteigen. Ueber die Glocke *c* senkt man nun einen beiderseits offenen weiteren Glascylinder *d* in das Quecksilber ein. Man hält mittelst des Stativarmes *e*, welcher in einen den Cylinder *d* umschliessen, federnden und durch eine Schraube zusammenziehbaren Ring ausläuft, den Cylinder *d* gegen den Boden des eisernen Gefässes *b* angedrückt fest, und mittelst des Stativarmes *f*, dessen verticaler Theil den oberen Theil der Glocke *c* wie mit drei Fingern umfasst, drückt man die Glocke *c* auf den Boden des Gefässes *b* fest; doch darf weder der Cylinder *d* noch die Glocke *c* so dicht an den Boden des Gefässes *b* anschliessen, dass die Communication des Quecksilbers innerhalb und ausserhalb aufgehoben wäre, wesshalb dieser Boden zweckmässig einige, am besten radial von seinem Mittelpunkte ausgehende Erhöhungen hat. Der Arm *e* trägt noch einen in der Hülse *i* verschiebbaren, von seinem unteren Ende an in Millimeter getheilten Eisenstab *g*, auf welchem ein Schieber *h* mit geringer Reibung gleitet; der Arm *f* trägt noch ein in dem Kork *n* verschiebbares Thermometer *k*. Den Cylinder *d* füllt man nun mit Wasser oder Oel, je nachdem das specifische Gewicht des Dampfes für Temperaturen unter oder über 100°C. bestimmt werden soll, bis etwas über die obere Wölbung der Glocke *c*. Man giebt nun glühende Kohlen in den Ofen *a*; bei dem Erwärmen des ganzen Apparates wird das Glaskügelchen durch die Ausdehnung der darin enthaltenen Flüssigkeit zersprengt, die herausgetretene Flüssigkeit verwandelt sich bei noch weiterem Erhitzen in Dampf, welcher das Quecksilber in der Glocke *c* herabdrückt (einen Durchschnitt der hauptsächlichsten Theile des Apparates, nachdem die Dampfbildung vor sich gegangen, zeigt Fig. 327). Man steigert noch die Temperatur, bis man derjenigen, für welche ungefähr man die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes vornehmen will, nahe gekommen ist, nimmt dann einen Theil der Kohlen aus dem Ofen, so dass die Temperatur nun nahe stationär wird, bringt mittelst des Rührers *m* die unteren und die oberen Schichten der Flüssigkeit im Cylinder *d* in Vermischung, damit die Temperatur überall möglichst gleichförmig werde, und notirt, wenn das Thermometer *k* constante Temperatur anzeigt, diese Temperatur, das Volumen des Dampfes (die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit in dem Cylinder *d* gestattet das Ablesen der Theilung auf der Glocke *c*), und die Höhe der Quecksilbersäule innerhalb der Glocke *c* über dem Niveau des Quecksilbers in dem eisernen Gefässe *b*. Letztere Höhe wird gefunden, indem man auf dem verticalen Stabe *g*, dessen untere Spitze das Niveau des Quecksilbers in *b* gerade berührt, den Schieber *h* genau in die Höhe der Quecksilberoberfläche im Cylinder *c* stellt und seinen Stand abliest. Dann notirt man auch den Barometerstand.

Die Berechnung der bei einem solchen Versuche erhaltenen Resultate wird nach dem, was im Vorstehenden bereits angeführt wurde, leicht verständlich sein. Es habe das Glaskügelchen leer 0,2842, mit Alkohol

gefüllt und zugeschmolzen 0,3889 Grm. gewogen; das Gewicht des Alkohols ist also 0,1047 Grm.; bei 110°C. habe das Volumen des von dieser Menge Alkohol gebildeten Dampfes 82,5 CC. betragen; das Quecksilber in der Glocke habe um 98^{mm} über dem Niveau des Quecksilbers in dem eisernen Gefässe gestanden. Der Barometerstand sei = $752{,}3^{mm}$ gewesen, bei 15°C. Lufttemperatur.

Der Druck, unter welchem sich der Dampf bei dieser Bestimmung befand, war der der Atmosphäre (durch den Barometerstand $752{,}3^{mm}$ Quecksilberhöhe angegebene), weniger dem der in entgegengesetztem Sinne drückenden (98^{mm} hohen) Quecksilbersäule in der Glocke. Man darf hier nicht unmittelbar diese beiden Druckkräfte von einander abziehen, denn die erstere bezog sich auf Quecksilber von nur 15°C. Temperatur, die letztere auf ungleich wärmeres, also specifisch leichteres Quecksilber von 110°C. Temperatur. Um beide Druckkräfte vergleichbar zu machen, reducirt man sie auf Quecksilber von derselben Temperatur (vergl. S. 200), und zwar von 0°C. Das Quecksilber dehnt sich von 1 bis t^0 im Verhältniss 1 zu $(1 + t \,.\, 0{,}00018153)$ aus, und wird im umgekehrten Verhältniss specifisch leichter. Eine Quecksilbersäule von $752{,}3^{mm}$ Höhe bei 15°C. übt denselben Druck aus, wie eine von $\frac{752{,}3}{1 + 15 \,.\, 0{,}00018153} = 750{,}3^{mm}$ Höhe bei 0°C.; und eine Quecksilbersäule von 98^{mm} Höhe bei 110°C. übt denselben Druck aus, wie eine von $\frac{98}{1 + 110 \,.\, 0{,}00018153} = 96{,}1^{mm}$ bei 0°C. Der Dampf stand also bei dem obigen Versuche unter einem Drucke von $750{,}3 - 96{,}1 = 654{,}2^{mm}$ auf 0°C. reducirter Quecksilberhöhe.

Der Weingeistdampf, 82,5 CC. bei 110°C. und unter einem Drucke von $654{,}2^{mm}$ Quecksilberhöhe erfüllend, würde, wenn er ohne Condensation auf 0°C. erkaltet werden könnte, bei 0°C. und einem Druck von 760^{mm} Quecksilberhöhe einen Raum von 50,6 CC. einnehmen. Er wog so viel, als der ihn bildende Alkohol, also 0,1047 Grm. 1 CC. Alkoholdampf bei 0°C. und 760^{mm} Barometerstand wöge mithin $\frac{0{,}1047}{50{,}6} =$ 0,002069 Grm., und das specif. Gewicht ergiebt sich durch Vergleichung des Gewichtes von 1 CC. Luft unter denselben Umständen zu $\frac{0{,}002069}{0{,}001293} = 1{,}600$.

Oder: Wenn 0,1047 Grm. Alkohol 82,5 CC. Dampf bei 110°C. und unter einem Drucke von $654{,}2^{mm}$ Quecksilberhöhe bilden, so wiegt 1 CC. Dampf unter diesen Umständen $\frac{0{,}1047}{82{,}5} = 0{,}001269$ Grm. Bei 110°C. wiegt 1 CC. Luft nach der S. 335 mitgetheilten Tabelle 0,000921

Grm., aber bei 760^{mm} Barometerstand; bei 654,2^{mm} Barometerstand wöge es $0{,}000921 \cdot \frac{654{,}2}{760} = 0{,}000793$ Grm. Durch Vergleichung der Gewichte von je 1 CC. Alkoholdampf und atmosphärischer Luft findet man das specif. Gewicht des ersteren $= \frac{0{,}001269}{0{,}000793} = 1{,}600$, wie vorher.

Die Vortheile des Gay-Lussac'schen Verfahrens, das specifische Gewicht von Dämpfen zu bestimmen, sind: Man braucht nur wenig von der Substanz zu einem Versuche; man kann in Einer Reihe von Operationen und mit derselben Menge Substanz das specifische Gewicht des Dampfes für verschiedene Temperaturen bestimmen, indem man nach Beendigung der Ablesungen für eine Temperatur das Feuer wieder verstärkt, die nöthigen Ablesungen für eine zweite höhere Temperatur macht, u. s. f. Man bestimmt das Gewicht des Dampfes sehr genau, durch Wägung der Flüssigkeit, die ihn bildet. — Die Nachtheile sind: Bei höheren Temperaturen hindert die Bräunung des Oeles das Ablesen der Theilung auf der Glocke, Quecksilberdämpfe werden gebildet, welche von dem äusseren Quecksilber aufsteigend dem Beobachter schädlich sind, und deren Spannung in dem mit Dampf gefüllten Raume der Glocke das Volumen des Dampfes zu gross erscheinen lässt und doch nicht wohl in Rechnung gebracht werden kann, da die Spannkraft des Quecksilberdampfes bei verschiedenen Temperaturen noch nicht sicher ermittelt ist. Ueber 170 bis 180° C. werden die Uebelstände dieses Verfahrens schon sehr merklich.

Ein Nachtheil des Dumas'schen Verfahrens ist, dass man zu einem solchen Versuche eine verhältnissmässig sehr grosse Menge Substanz braucht. Der grösste Theil derselben wird nur dazu verwendet, bei der Dampfbildung die Luft aus dem Ballon möglichst auszutreiben, und geht dann verloren; nur wenig bleibt wirklich im Ballon und giebt das Gewicht des bei dem Versuche schliesslich in Betracht kommenden Dampfes. Man bestimmt bei diesem Verfahren auch das Gewicht des Dampfes im Allgemeinen weniger genauer, als nach dem vorhergehenden, nämlich durch mehrmalige Wägungen eines voluminösen Ballons, auf dessen Oberfläche z. B. bei verschiedenem Feuchtigkeitsgrade der Luft ungleiche Mengen hygroskopischer Feuchtigkeit adhäriren können. — Die Vortheile des Dumas'schen Verfahrens sind, dass man nach ihm die specifischen Gewichte der Dämpfe für viel höhere Temperaturen bestimmen kann, als nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren; es ist noch anwendbar, wo das Quecksilberthermometer nicht mehr gebraucht werden kann und ein Luftthermometer zur Temperaturbestimmung und leichtflüssige Metalllegirung als Flüssigkeit des Bades benutzt werden muss, bis zu den Temperaturen, wo das Glas erweicht und die Form und Capacität des Ballons sich ändert. Für Versuche bei sehr erhöhten Tem-

peraturen sind indess die Correctionen, welche S. 333 als gewöhnlich nicht berücksichtigte genannt wurden, und noch andere in Rechnung zu ziehen; solche Versuche treten jedoch aus dem Kreise der Bestimmungen heraus, welche dem Chemiker geläufig sein sollen, und gehören zu den schwierigeren Aufgaben der Experimentalphysik.

Bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren bildet die ganze Flüssigkeit, die man bei dem Versuche anwendet, den Dampf, und der Einfluss einer geringen Menge einer Verunreinigung auf das Endresultat ist nicht so bedeutend. Bei dem Dumas'schen Verfahren wird, wenn die Substanz mit etwas von einem weniger flüchtigen Körper verunreinigt ist, zuerst vorzugsweise reine Substanz verdampfen und ausströmen, und der zuletzt noch im Ballon enthaltene Dampf wird die grössere Menge der Verunreinigung enthalten, was ein erheblich unrichtiges Resultat für das specifische Gewicht des Dampfes der eigentlich untersuchten Substanz geben kann. Andererseits lässt gerade dieser Umstand die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes einer Substanz eine Controle für die Reinheit derselben sein, wenn man das wahre specifische Gewicht bereits kennt oder theoretisch berechnen kann.

Es wurde S. 296 gesagt, dass das specifische Gewicht eines elastisch-flüssigen Körpers im Verhältnisse zu dem der Luft unter denselben Umständen ein nahezu constantes ist. Dieses ist insoweit der Fall, als die elastisch-flüssigen Körper dem Mariotte'schen Gesetz in derselben Weise folgen, wie die atmosphärische Luft, und sich durch Wärme ebenso ausdehnen, wie diese. Beides trifft indess selbst für die eigentlichen Gase nicht ganz genau zu (vergl. S. 168 und 207), wenn auch für die bei den Messungen von Gasen gewöhnlich vorkommenden Druckkräfte und Temperaturen gemeinsame Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes und derselbe Ausdehnungscoëfficient für die verschiedenen Gase, wie für atmosphärische Luft, unbedenklich angenommen werden kann. Für die meisten Dämpfe, wenn dieselben unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre oder einem demselben nahe kommenden gebildet sind, zeigt sich Dasselbe zulässig bei Temperaturen, welche mindestens 30 bis 40° über dem Siedepunkte der Substanz liegen; von ihnen wiegt bei jeder höheren Temperatur 1 Volumen Dampf ebensovielmal mehr, als 1 Volumen atmosphärischer Luft bei derselben höheren Temperatur. Das specif. Gewicht des Alkoholdampfes ist z. B. gefunden worden:

bei	88°	98°	110°	125°	150°	175°	200° C.
=	1,725	1,649	1,610	1,603	1,604	1,607	1,602,

wo also von 110° C. an (etwa 30° über dem Siedepunkte des Alkohols 78,5° C.) das specif. Gewicht constant ist, und bei jeder höher liegenden Temperatur dasselbe, das wahre specif. Gewicht des Alkoholdampfes gefunden wird. Bei wenigen Flüssigkeiten nur wird das specif. Gewicht des Dampfes erst bei viel höherer Temperatur constant, im Vergleiche

mit Luft von gleicher Temperatur. Von dem Dampfe der möglichst entwässerten Essigsäure, welche bei 118°C. siedet, wiegt z. B. 1 Volumen bei 150°C. das 2,727fache, wie ein gleiches Volumen Luft von 150°C. unter demselben Drucke; bei 180°C. das 2,438fache, wie ein gleiches Volumen Luft von 180°C. unter demselben Drucke u. s. f., und erst, wenn die Versuchstemperaturen um mehr als 120° über dem Siedepunkte der Essigsäure liegen, erhält man nahezu constante Zahlen oder dasselbe specif. Gewicht für den Dampf der Essigsäure. Das specif. Gewicht dieses Dampfes wurde gefunden:

bei	125°	150°	180°	200°	240°	270°	310°	336°C.
=	3,180	2,727	2,438	2,248	2,090	2,088	2,085	2,083.

Das constante specif. Gewicht eines Dampfes wird erst als das wahre und eigentliche specif. Gewicht desselben betrachtet, welches also z. B. bei dem Alkoholdampf schon bei Temperaturen, die um mindestens 30° über dem Siedepunkte des Alkohols liegen, sich zeigt, bei der Essigsäure erst bei Temperaturen, welche mindestens 120° über dem Siedepunkte derselben liegen. Dieses wahre specif. Gewicht eines Dampfes steht in inniger Beziehung zu seiner chemischen Zusammensetzung, wenn der Dampf durch eine chemisch reine Substanz gebildet war. Wenn die Zusammensetzung nur so genau ausgemittelt ist, dass mit einiger Bestimmtheit eine atomistische Formel für die Substanz berechnet werden kann, so lässt sich aus dieser sagen, dass der Dampf eines unter mehreren genau anzugebenden specif. Gewichten haben muss, und diese möglichen (theoretischen) specif. Gewichte sind durch Zahlen ausgedrückt, welche stets unter einander sehr verschieden sind. Sobald das empirisch bestimmte specif. Gewicht des Dampfes nur so genau ermittelt ist, dass kein Zweifel bleibt, mit welchem theoretischen specif. Gewichte es eigentlich übereinstimmen sollte, kann man, für weitere Rechnungen und Betrachtungen z. B., unbedenklich das genauere theoretische specif. Gewicht an die Stelle des weniger genauen empirisch gefundenen anwenden. Darin liegt auch der Grund, weshalb die empirische Bestimmung des specif. Gewichtes eines Dampfes nur annähernd ausgeführt zu werden braucht und oben (S. 333 f.) Mehreres dabei unberücksichtigt gelassen werden konnte; es genügt, dass es annähernd genau genug gefunden werde, um mit Bestimmtheit auf eines unter den theoretisch möglichen, die ihrem Zahlenwerth nach sehr genau angegeben werden können, hinzudeuten. In dieser Möglichkeit, das specif. Gewicht eines Dampfes voraus zu bestimmen, liegt auch das Mittel, zu erkennen, ob bei einer Bestimmung des specif. Gewichtes des Dampfes die Temperatur noch nicht erreicht war, von welcher an dasselbe ein constantes und das der Substanz eigentlich zukommende ist; wenn bei einem sonst gut ausgeführten Versuche mit reiner Substanz ein specif. Gewicht des Dampfes erhalten wird, welches mit keinem der theoretisch möglichen specif. Gewichte übereinstimmt und namentlich grösser ist, als das wahrscheinlichste unter diesen

(was sich fast stets mit ziemlicher Bestimmtheit angeben lässt), so ist damit angezeigt, dass der genannte Umstand stattgefunden habe. Worauf die Ableitung der theoretischen specif. Gewichte der Dämpfe beruht, wird bei der Betrachtung der Beziehungen zwischen dem Aequivalentgewicht oder der Zusammensetzung und dem specif. Gewicht ausführlich erläutert werden.

Die Lehre von dem Lichte.

Geschwindigkeit. Geradlinige Verbreitung. Gesetze der Beleuchtung.

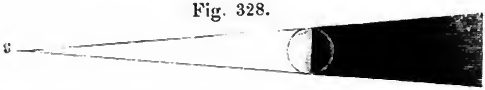
Dem Lichte, welches von der Sonne, von den übrigen Fixsternen und den irdischen Lichtquellen ausströmt, schrieb man längere Zeit eine momentane Verbreitung in die grössten Entfernungen zu, nachdem den Mitgliedern der Florentinischen Akademie nicht gelungen war, durch Messungen auf der Erdoberfläche eine Zeit zu constatiren, welche erforderlich gewesen wäre, damit das Licht sich auf die Entfernung vieler Meilen fortpflanzte. Erst nachdem Olaf Römer die Ortsveränderungen der Erde im Himmelsraume zu Hülfe genommen und ermittelt hatte, um wie viel sich der periodisch wiederkehrende Austritt der Jupitersmonde aus dem Schatten ihres Hauptplaneten verzögerte, während die Erde sich aus der grössten Nähe jenes Planeten in die grösste Entfernung von demselben begab, zeigte es sich, dass auch das Licht dem allgemeinen Gesetze aller Naturerscheinungen unterworfen ist, dass es nur in der Zeit sich verbreitet, wenn auch mit einer Geschwindigkeit von 42000 Meilen in der Secunde. Aus der jährlichen Verschiebung (Aberration) der Fixsterne, welche aus einer Zusammensetzung der Geschwindigkeit des Lichtes mit derjenigen der Erde in ihrer Bahn sich ergiebt, ist jene Geschwindigkeit noch genauer zu 41518 Meilen in der Secunde bestimmt worden. Endlich ist es neuerdings gelungen, mittelst feiner mechanischer Vorrichtungen selbst die Zeit zu bestimmen, in welcher das Licht den Raum weniger Meilen auf der Erdoberfläche durcheilt, und zugleich festzustellen, dass das Licht in dichteren Substanzen sich mit geringerer Geschwindigkeit fortbewegt, als im leeren Himmelsraume oder in der Luft; so z. B. dass seine Geschwindigkeiten in Luft und Wasser sich verhalten wie 4 : 3.

Bezüglich ihres Verhaltens zum Lichte werden die Körper in selbstleuchtende und beleuchtete eingetheilt. Die Sonne wie die übrigen Fixsterne gehören zu der ersteren, die Planeten und ihre Monde zu der letzteren Classe. Die nicht selbstleuchtenden Körper nennt man

durchsichtig, wenn sie das Licht in solcher Menge durchlassen, dass man durch dieselben andere Körper in bestimmten Umrissen und mit ihrer eigenthümlichen Färbung wahrnehmen kann, wie z. B. durch Luft, Wasser, Glas etc.; durchscheinend, wenn man durch dieselben andere Körper nur in unbestimmten Umrissen wahrnimmt, wie z. B. durch mattgeschliffenes Glas oder geöltes Papier; undurchsichtig, wenn sie gar kein Licht durchlassen. Es giebt weder vollkommen durchsichtige, noch vollkommen undurchsichtige Substanzen. Selbst die durchsichtigste Substanz, welche wir kennen, die Luft, schwächt in sehr dicken Schichten die Deutlichkeit der Umrisse entfernter Gegenstände und färbt diese blau; dagegen lassen die scheinbar undurchsichtigen Metalle, wenn sie in sehr dünnen Blättchen ausgeschlagen werden, Licht durch; Goldblatt z. B., welches man auf Glas aufklebt und gegen das Licht hält, zeigt im durchfallenden Lichte einen blaugrünen Schimmer.

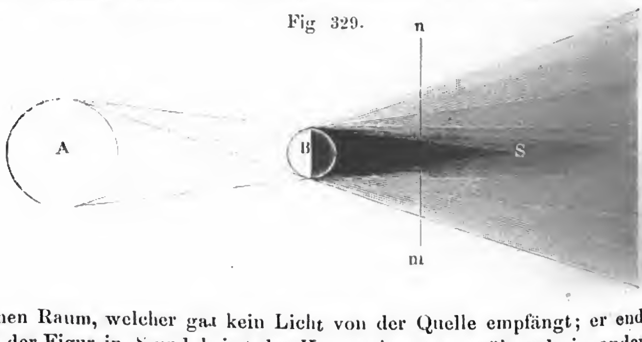
Dass das Licht sich nur in gerader Linie fortpflanzt, geht daraus hervor, dass man einen Lichtpunkt nicht wahrnimmt, sobald man zwischen ihn und das Auge einen undurchsichtigen Körper schiebt. Eine gerade Linie, welche constant durch den Lichtpunkt gehend sich an der Oberfläche des undurchsichtigen Körpers hinbewegt, beschreibt die Grenze des hinter diesem Körper befindlichen Schattenraumes, Fig. 328. Die

Fig. 328.



dunkle Partie des Körpers selbst heisst sein Eigenschatten, der dunkle Raum hinter dem Körper der Schlagschatten. Ist die Lichtquelle nicht ein Punkt, sondern ein ausgedehnter Körper, z. B. eine glühende Kugel *A*, Fig. 329, so giebt es, wie in dem vorhergehenden Falle,

Fig 329.



einen Raum, welcher gar kein Licht von der Quelle empfängt; er endigt in der Figur in *S* und heisst der Kernschatten; während ein anderer, vom undurchsichtigen Körper aus kegelförmig sich erweiternder Raum,

welcher, je weiter nach aussen, mehr und mehr der vollen Erleuchtung theilhaftig wird, der **Halbschatten** genannt wird.

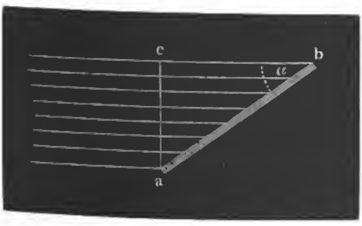
Die Fortpflanzung des Lichtes besteht offenbar in einer den mechanischen Gesetzen unterworfenen Bewegung, allein keine wägbare Substanz besitzt eine so hohe Elasticität bei so geringer Dichte, um eine Bewegung in ihrem Innneren auch nur annähernd mit der Geschwindigkeit des Lichtes fortpflanzen zu können. Der Schall legt in Luft von 0°C. Temperatur in einer Secunde nur $^1/_{22}$ Meile, in Fichtenholz und Stahl, wo er am schnellsten geht, nur $^2/_3$ Meile zurück. Man ist darum genöthigt, als Träger des Lichtes durch den Himmelsraum eine sehr dünne und höchst elastische Materie, den **Lichtäther** anzunehmen, und auch in den Porenräumen der wägbaren Substanzen, welche das Licht durchlassen, muss der Aether vorhanden sein. Gerade darum, weil er die Wände aller Gefässe leicht durchdringt, entgeht er selbst der Wägbarkeit. Uebrigens ist die Dichte des in wägbaren Substanzen enthaltenen Aethers im Verhältniss zu seiner Elasticität offenbar grösser, als im freien Himmelsraume, denn nur dies kann die Ursache der geringeren Geschwindigkeit des Lichtes in den wägbaren Substanzen sein.

Denkt man sich einen leuchtenden Punkt nach einander von concentrischen Kugelhüllen von 1, 2, 3 . . Meter Halbmesser umschlossen, so verbreitet sich das von dem leuchtenden Punkte nach allen Richtungen ausstrahlende Licht auf die Innenflächen dieser Hüllen von 1, 4, 9 . . fachem Flächenraume. Es ist hiernach klar, dass die Beleuchtung der Flächeneinheit durch eine gegebene Lichtquelle in demselben Verhältnisse abnehmen muss, wie das Quadrat der Entfernung zunimmt.

Man kann hiernach z. B. schliessen, dass die Intensität des Sonnenlichtes auf dem Uranus, welcher 20mal weiter von der Sonne entfernt ist, als die Erde, 400mal, auf dem 40 Erdbahnhalbmesser von der Sonne abstehenden Planeten Neptun 1600mal geringer ist, als bei uns.

Die Beleuchtung einer Fläche ist am stärksten, wenn die Strahlen rechtwinkelig einfallen; wie sich die Intensität bei anderer Neigung verhält, ergiebt sich aus der Fig. 330. Die Fläche ab, auf welche die Strahlen unter dem Neigungswinkel α einfallen, erhält nicht mehr Licht, als die Fläche ac bei senkrechter Incidenz. Es verhält sich aber $ac:ab$, wie der Sinus des Winkels α zu 1. Die Beleuchtung bei schiefem Einfall der Strahlen verhält sich daher wie der Sinus des Neigungswinkels der Strahlen gegen die beleuchtete Fläche. Die Wärmestrahlen sind demselben Gesetze unterworfen, und es erklärt sich hier-

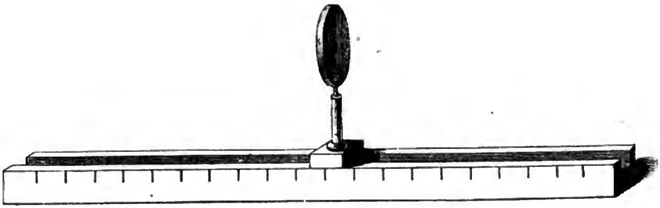
Fig. 330.



aus der Temperaturunterschied der tropischen, der gemässigten und kalten Zonen der Erde.

Um die Lichtstärken zweier Quellen zu vergleichen, braucht man nur zwei gleich beschaffene weisse Flächen durch je eine dieser Quellen so zu beleuchten, dass die Strahlen unter gleicher Neigung einfallen und die Entfernung der Lichtquellen so zu reguliren, dass beide Flächen gleich beleuchtet erscheinen. Die Lichtstärken verhalten sich dann direct wie die Quadrate der Entfernung. Die Lichtmesser (Photometer) von Ritchie und von Rumford sind im Wesentlichen nach diesem Principe eingerichtet. Sehr bequem und leicht herzustellen ist das Photometer von Bunsen, Fig. 331. Das auf einem runden Rahmen aufgespannte Papier hat in der Mitte einen mit flüssigem Wachs gemachten

Fig. 331.



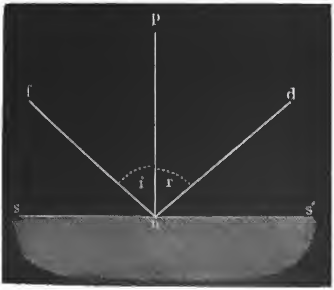
Fleck. Dieser erscheint hell auf dunklem Grunde, wenn der Schirm stärker von hinten erleuchtet wird als von vorn, dunkel auf hellem Grunde im umgekehrten Falle. Der Fleck hört dagegen auf als solcher sichtbar zu sein, wenn die Beleuchtung von beiden Seiten gleich stark ist. Hat man dies mit zwei Lichtquellen durch Rücken auf dem getheilten Stabe erreicht, so verhalten sich die Intensitäten derselben wie die Quadrate ihrer Abstände vom Papierschirm. Man kann übrigens auch eine constant brennende Lampe hinter dem Schirme fest aufstellen und die zu vergleichenden Lichtquellen nach einander auf der vorderen Seite so weit dem Schirme nähern, bis jedesmal der Fleck verschwindet. Gesetzt, man habe eine Stearinkerze bis auf 25 Centimeter Abstand von dem Schirme bringen müssen, um den Wachsfleck verschwinden zu machen; die Flamme einer Argand'schen Lampe habe dies schon in 83 Centimeter Abstand bewirkt, so verhalten sich die Lichtstärken beider Quellen, wie die Quadrate der Zahlen 25 und 83, also wie 625 : 6889. Die Flamme der Argand'schen Lampe hatte demnach die Lichtstärke von 11 Stearinkerzen.

Bei solchen photometrischen Messungen muss alles fremde Licht sorgfältig ausgeschlossen sein. Kleine Unterschiede in der Färbung der Flammen thun der Genauigkeit der Bestimmungen wesentlichen Eintrag.

Zurückwerfung des Lichtes.

Wenn ein Lichtstrahl auf die Grenzfläche zweier Körper trifft, z. B. aus der Luft auf eine Wasserfläche, eine Papier- oder eine Metallfläche, so theilt er sich. Ein Theil des Lichtes wird zurückgeworfen, der Rest dringt in das zweite Mittel ein.

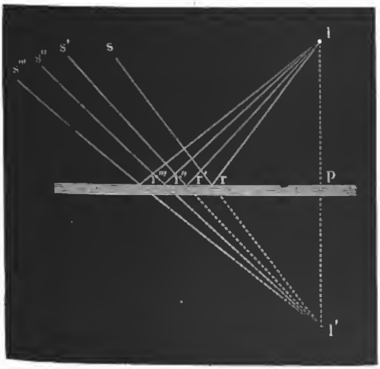
Fig. 332.



Ist die Grenzfläche der beiden Körper vollkommen glatt, so ist die Zurückwerfung (Reflexion) ausschliesslich eine sogenannte **regelmässige**. Errichtet man in dem Punkte *n*, Fig. 332, in welchem der Strahl *fn* auf die Grenzfläche trifft, ein Perpendikel *pn* (das Einfallsloth), so befindet sich der zurückgeworfene Strahl *nd* in der durch *fn* und *pn* gelegten Ebene (der Einfallsebene) und **der Zurückwerfungswinkel *r* ist dem Einfallswinkel *i*** gleich.

Der leuchtende Punkt *l*, Fig. 333, befinde sich oberhalb der Fläche eines ebenen Spiegels, so ergiebt sich, wenn man nach dem soeben aufgestellten Reflexionsgesetze die Richtungen construirt, in welchen die Strahlen *lr*, *lr'*... zurückgeworfen werden, dass für ein Auge, welches das reflectirte Licht empfängt, dieses sämmtlich aus einem einzigen Punkte *l'* auszugehen scheint, welcher auf der Verlängerung des Perpendikels *lp* und zwar ebenso weit unterhalb oder hinter der Spiegelebene gelegen ist, als der leuchtende Punkt selbst oberhalb oder vor der Spiegelebene sich befindet. Es ist hiernach leicht, die Lage des durch Zurückwerfung an einem ebenen Spiegel entstehenden Bildes für beliebige Formen des Gegenstandes aufzufinden, da die Lage jedes einzelnen Punktes nach der eben abgeleiteten Regel bestimmt werden kann.

Fig. 333.



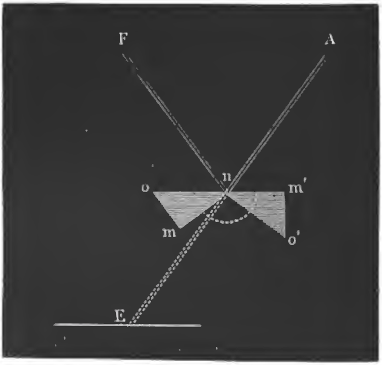
Man überzeugt sich auf diese Weise leicht, dass ein Körper und

sein Spiegelbild nicht congruente, sondern nur sogenannte symmetrische Formen besitzen. Der rechte Arm an dem Spiegelbilde einer Person ist das Spiegelbild des linken Armes, der linke Arm des Bildes entspricht dem rechten der Person. Wenn man sich beide Formen auch in ähnliche Position gestellt dächte, so würden sie doch nicht zur geometrischen Deckung gebracht werden können.

Eine ganz reine, ruhende Wasserfläche oder äusserst sorgfältig polirte Metallspiegel geben fast nur regelmässig reflectirtes Licht; daher man die Flächen selbst kaum wahrnimmt, sondern nur die Spiegelbilder äusserer Gegenstände. Dagegen giebt eine weisse Schneefläche oder Papierfläche, welche gleichfalls grosse Mengen Licht zurückwirft, fast nur diffuses (zerstreutes) Licht zurück. Nur bei grossen Einfallswinkeln bemerkt man auch bei solchen Substanzen Spuren von regelmässiger Reflexion.

Man macht von dem Reflexionsgesetze Anwendung bei der Messung der Winkel kleiner Krystalle mit gut spiegelnden Flächen. Wenn z. B. der Winkel *onm*, Fig. 334, gemessen werden soll, so bringt man den Krystall in eine solche Lage, dass das Auge bei *A* das von *on* reflectirte Spiegelbild eines Gegenstandes *F* in Deckung mit dem direct gesehenen Objecte *E* erblickt. Alsdann dreht man den Krystall in die Lage *nm'o'*, so dass das Spiegelbild von *F*, entworfen durch die zweite Fläche *mn* des zu messenden Winkels, abermals den Gegenstand *E* deckt; der Winkel, um welchen man drehen musste, ist, wie die Figur zeigt, die Ergänzung des zu messenden Winkels zu zwei Rechten oder zu 180°. Wenn die Gegenstände *F* und *E* sich in endlicher Entfernung befinden, dreht man den Krystall nicht um die Kante *n*, sondern, damit der Reflexionspunkt sich nicht verschiebt, um eine durch den Krystall selbst gehende Axe, so dass *mn* die Lage einnimmt, in welcher vorher *on* sich befand.

Fig. 334.



Zur bequemen und genauen Ausführung solcher Messungen dient das Reflexionsgoniometer, welches Fig. 335 in perspectivischer Ansicht und Fig. 336 theilweise im Durchschnitte dargestellt ist.

Mit dem säulenförmigen Stativ ist der Nonius *i* fest verbunden, durch ein auf der Säule festsitzendes Messingstück geht eine Axe, welche mittelst des Kopfes *ef* die Scheibe *cd* und den auf dem Rande getheilten Kreis *ab* zu drehen gestattet. Durch Anziehen der Klemmschraube *l* kann die Scheibe *cd* und damit die Axe sammt dem Theilkreise unver-

rückbar mit dem Stativ verbunden werden. Die Axe ist hohl und durch dieselbe geht eine zweite Axe *m n*, drehbar mittelst des Kopfes *g h* und am anderen Ende ein System von Stäbchen *n q p*, *p r s* und *u t* tragend,

Fig. 335.

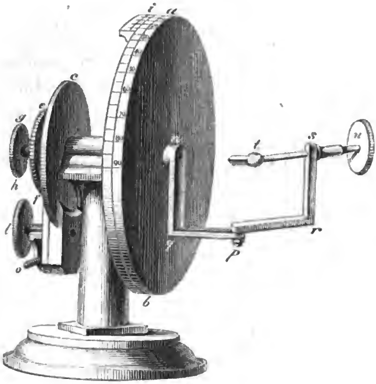
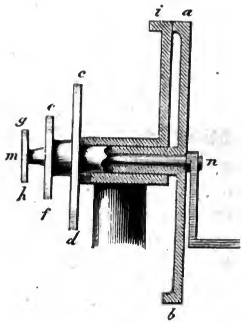


Fig. 336.

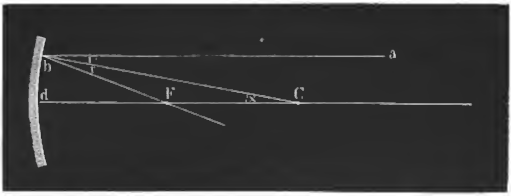


an dessen Ende *t* der zu messende Krystall mit etwas Wachs befestigt wird. Das Goniometer wird am Rande eines Tisches fest aufgestellt, so dass der Beobachter ein Fenster vor sich hat. Ein über eine helle Fensterscheibe horizontal ausgespannter dunkler Faden (oder eine Fenstersprosse) dient als oberes, eine parallel mit jenem auf dem Zimmerboden gezogene schwarze Linie als unteres Sehzeichen; der Krystall wird, nachdem die Nulllinie des Nonius auf die Nulllinie der Theilung eingestellt ist, so gerichtet, dass mit dem direct gesehenen unteren Sehzeichen das Spiegelbild des oberen in den beiden den zu messenden Winkel bildenden Flächen zur Deckung gebracht werden kann. Es ist hierzu erforderlich, dass die Kante des Krystallwinkels parallel mit der Drehaxe des Instrumentes und mit den linearen Sehzeichen gerichtet ist. Hat man nun durch Drehen an dem Kopfe *g h* die Deckung beider Sehzeichen bewerkstelligt, so löst man die Klemmschraube *l* und dreht den Theilkreis am Kopfe *e f*, ohne *g h* zu berühren, bis die Deckung durch das Spiegelbild in der zweiten Fläche erreicht ist, wobei die Mikrometerschraube *o* zur genaueren Einstellung dient. Der Winkel, welchen man alsdann am Nullstriche des Nonius abliest, muss von 180⁰ abgezogen werden, um den Krystallwinkel selbst zu erhalten. — Man kann indessen auch durch Zurückdrehen am Kopfe *g h*, während die Klemmschraube geschlossen ist, nochmals auf die Deckung durch das Spiegelbild der ersten Fläche zurückkommen, dann die Klemmschraube *l* lösen und an *e f*, ohne *g h* zu berühren, wieder vorwäts drehen bis zur abermaligen Deckung mit dem Bilde der zweiten Fläche. Wiederholt man dies *n* mal und zieht den zuletzt am Nonius abgelesenen Winkel sammt der Anzahl der ganzen

Umgänge, welche stattgefunden haben, von n . 180° ab, so erhält man den n fachen Krystallwinkel. Dieses Verfahren der **Repetition** hat, da man nur am Ende der ganzen Operation abzulesen braucht, den Vortheil, dass die kleine Unsicherheit der Ablesung nur mit ihrem n ten Theile auf den einfachen Krstyallwinkel influiren kann *).

Unter den Spiegeln mit krummer Oberfläche haben die sphärischen Hohlspiegel das meiste Interesse. Fig. 337 stellt ein Stück eines solchen Spiegels im Durchschnitte dar. Ein Strahl, welcher durch den Mittelpunkt C der Krümmung geht, heisst Hauptstrahl, er trifft senkrecht auf die Spiegelfläche und wird in seiner eigenen Richtung zurückgeworfen.

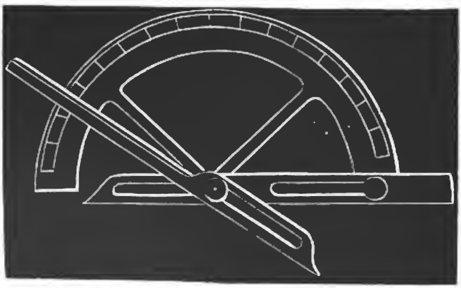
Fig. 337.



Fallen parallel mit diesem Hauptstrahl noch mehre Strahlen, wie z. B. ab auf den Spiegel, so gehen diese nach der Zurückwerfung sämmtlich durch denselben Punkt F der Spiegelaxe; denn es ist $i = r$, vermöge des Reflexionsgesetzes, also auch $r = x$ und somit $Fb = FC$. Da aber, wenn man nur ein kleines Stück der Kugel als Spiegel benutzt, alle Entfernungen bF nicht merklich von der Entfernung dF verschieden sind, so ist auch

*) Es möge bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, dass man den Winkel solcher Krystalle, deren Flächen nicht spiegeln, wiewohl mit geringerer Genauigkeit, mittelst der rein mechanischen Vorrichtung des sogenannten **Anlegegoniometers**, Fig. 338, messen kann. Auf einem metallenen Halbkreise bewegen sich zwei metallene Lineale mit gerader scharfer Kante, beide in der Richtung des Radius, das eine aber ausserdem noch drehend um den Mittelpunkt. Auf diese Art kann man die zum Anlegen an die Flächen des Krystalles bestimmten Kanten (in der Figur nach unten gerichtet) beliebig verlängern oder verkürzen, und wenn man diese beiden Messkanten so auf den Krystallwinkel aufgesetzt hat, dass sie senkrecht auf der Winkelkante stehen und die Krystallflächen durchaus berühren, so giebt die Kante des einen Lineals an der Theilung unmittelbar den Winkel an, da die andere Kante unverrückbar auf die Nulllinie der Theilung passt.

Fig. 338.



$dF = FC$, d. h. alle zurückgeworfenen Strahlen schneiden die Axe in der Entfernung des halben Halbmessers vom Spiegel. Dieser Punkt heisst der **Hauptbrennpunkt** des Spiegels.

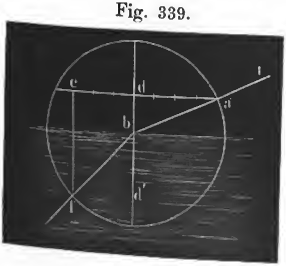
Wie man hieraus sieht, kann ein Hohlspiegel dienen, Lichtstrahlen auf einen Punkt zu concentriren und er wird zu diesem Zwecke auch als Beleuchtungsspiegel am Mikroskop angewendet. — Da die Wärme nach dem nämlichen Gesetze zurückgeworfen wird, wie das Licht, so erklärt sich aus dem Angeführten auch die Wirkung der Brennspiegel. Wird eine Wärme- oder Lichtquelle im Hauptbrennpunkte eines Hohlspiegels aufgestellt, so werden die in Richtung der Spiegelaxe frei sich verbreitenden Strahlen noch durch die auf den Spiegel treffenden und von diesem parallel der Spiegelaxe reflectirten verstärkt.

Brechung des Lichtes.

Derjenige Antheil eines auf die Grenzfläche zweier Körper auffallenden Lichtstrahls, welcher nicht zurückgeworfen wird, sondern in die Substanz des zweiten Körpers eindringt, lässt sich nur in den durchsichtigen Substanzen sowohl bezüglich der Richtung, welche er nimmt, als bezüglich seines sonstigen Verhaltens weiter verfolgen. Wir betrachten aber in dieser Beziehung zunächst nur die amorphen (starren, tropfbarflüssigen und gasförmigen) Substanzen, welchen man noch die Krystalle des regulären Systems anreihen kann. Die krystallisirten Mittel (mit Ausschluss der regulär krystallisirenden Körper) zeigen in den Erscheinungen der doppelten Brechung ein eigenthümliches Verhalten, welches einer besonderen Betrachtung bedarf.

Zahlreiche Beobachtungen des täglichen Lebens zeigen, dass ein Lichtstrahl, welcher aus einem dünneren Mittel in ein dichteres übergeht, oder umgekehrt, nicht die gerade Richtung beibehält, welche er im ersten Mittel verfolgte. Gegenstände unter Wasser scheinen höher zu liegen, als sie sich in der That befinden; durch ein prismatisches Glas betrachtet, erscheinen alle Körper aus ihrer Stelle gerückt. Selbst der Uebergang des Lichtes aus höher gelegenen, dünneren Luftschichten in die dichteren Schichten in der Nähe des Erdbodens veranlasst eine Abweichung des Lichtes aus seiner Bahn, weshalb entfernte Berge höher erscheinen als sie sind, und alle Gestirne höher über dem Horizonte und näher am Zenith zu liegen scheinen, als in der That der Fall ist.

Fig. 339.



Ein Lichtstrahl tb, Fig. 339, welcher aus Luft in Wasser eintritt, geht auch in diesem geradelinig fort, aber in einer Richtung, welche mit dem Einfallslothe dd' einen kleineren Winkel bildet, als die Richtung

des Strahles in der Luft. Diese Abweichung von der anfänglichen Richtung wird **Brechung** genannt. Im Allgemeinen wird ein Strahl beim Uebergange aus einem dünneren in ein dichteres Mittel dem Einfallslothe genähert, beim Uebergange aus einem dichteren Mittel in ein dünneres von demselben entfernt. Doch ist dieser Satz nicht ohne Ausnahme. So nähert sich z. B. das Licht beim Uebergange von Wasser in Oel dem Lothe, obgleich das Oel leichter ist als Wasser.

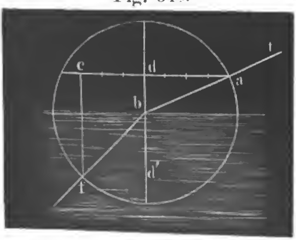
Der gebrochene Strahl bleibt übrigens in der Ebene, welche man durch das Loth und den einfallenden Strahl legt, **die Brechungsebene fällt mit der Einfallsebene zusammen.** So lange die beiden aneinander grenzenden Mittel dieselbe chemische und physikalische Beschaffenheit beibehalten, bleibt zwischen dem Einfallswinkel abd und dem Brechungswinkel fbd, wie übrigens ihre Grösse wechseln möge, dieselbe einfache Beziehung bestehen. **Der Sinus des Brechungswinkels ist in dem Sinus des Einfallswinkels stets gleich vielmal enthalten,** oder wenn man den Einfallswinkel mit i, den Brechungswinkel mit r bezeichnet, so ist

$$\frac{sin.\, i}{sin.\, r} = n.$$

Der constante Quotient n heisst der **relative Brechungscoefficient** für den Uebergang des Lichtes aus der einen Substanz in die andere. Tritt an die Stelle des ersteren Mittels der leere Raum, so heisst der Quotient n der **absolute Brechungscoefficient** des Körpers, in welchen das Licht eindringt. Es macht übrigens einen äusserst geringen, für die Bahn des Lichtes in tropfbarflüssigen und starren Körper meist ganz unerheblichen Unterschied, ob das Licht aus dem leeren Raume oder ob es aus der Luft in jene Substanzen eindringt; daher man den relativen Brechungscoefficienten für den Uebergang des Lichtes aus Luft in eine brechende Substanz meist ohne Weiteres als ihren absoluten Brechungscoefficienten annimmt. Will man einen in der Luft bestimmten Brechungscoefficienten auf den leeren Raum reduciren, so multiplicirt man ihn mit 1,000294, dem Brechungscoefficienten der Luft, d. h. man vergrössert ihn sehr annähernd um $^3/_{10000}$ seines Werthes.

Für den Uebergang aus Luft in Wasser ist $n = {}^4/_3$, d. h. der Sinus des Einfallswinkels verhält sich zu dem des Brechungswinkels im Wasser wie 4 : 3. Hiernach ist es leicht, die Richtung eines im Wasser gebrochenen Lichtstrahles zu finden, wenn der Einfallswinkel gegeben ist. Man zieht aus dem Punkte b, Fig. 340, als Mittelpunkt einen Kreis, fällt das Perpendikel ad auf das Einfallsloth, theilt dasselbe in vier gleiche Theile und trägt drei solcher Theile auf die Verlängerung dc des Per-

Fig. 340.



pendikels auf; durch den Punkt *c* zieht man mit dem Lothe eine Parallele, welche den Kreis in *f* schneidet, die Linie *bf* giebt dann den Weg des gebrochenen Strahles an. Denn es ist $fd' = cd$, also verhält sich $\frac{ad}{fd'} = \frac{4}{3}$, und es ist somit die Bedingung erfüllt, welche das Brechungsgesetz verlangt.

Aus den absoluten Brechungscoefficienten zweier Substanzen wird der relative durch Division gefunden. Das Sinusverhältniss der Winkel in Luft und Glas ist $^3/_2$, in Luft und Wasser $^4/_3$, daher der Brechungscoefficient für den Uebergang des Lichtes aus Wasser in Glas $^3/_2 : {^4/_3} = {^9/_8}$.

Der Unterschied zwischen dem Einfalls- und dem Brechungswinkel ist die Ablenkung des Strahles; da der Bogen rascher zunimmt als der Sinus, so ist nicht nur der Quotient aus dem Einfalls- und Brechungswinkel immer grösser, als der Brechungscoefficient, also $\frac{i}{r} > n$, sondern der Werth dieses Quotienten nimmt mit wachsendem Einfallwinkel zu und die Ablenkung $i - r$ wächst in stärkerem Verhältniss, als i selbst. Für Glas z. B. dessen Brechungscoëfficient = 1,5 ist, erhält man folgende Werthe des Brechungswinkels und der Ablenkung.

Einfalls-winkel i	Brechungs-winkel r	Ablenkung $i - r$	Einfalls-winkel i	Brechungs-winkel r	Ablenkung $i - r$
0°	0	0	50°	30° 43′	19° 17′
10	6° 39′	3° 21′	60	35 16	24 44
20	13 11	6 49	70	38 47	31 13
30	19 28	10 32	80	41 2	38 58
40	25 22	14 38	90	41 49	48 11

Wenn ein Lichtstrahl aus einem dichteren Mittel in ein dünneres übergeht, vergrössert sich der Winkel, welchen er mit dem Lothe bildet. Es muss demnach für den Einfallswinkel im dichteren Mittel eine Grenze geben, ausserhalb welcher dem Brechungsgesetze nicht mehr genügt werden kann. Diese Grenze liegt z. B. für den Uebertritt des Lichtes aus Glas in Luft bei 41° 49′; denn der zu diesem Einfallswinkel im Glase gehörige Brechungswinkel in der Luft ist gleich 90°; der gebrochene Strahl **streift** die brechende Fläche; bei der geringsten Zunahme des Einfallswinkels kann überhaupt keine Brechung mehr stattfinden, das Licht wird nach dem gewöhnlichen Reflexionsgesetze zurückgeworfen und weil dies der einzige Fall ist, in welchem eine Theilung des auf die Grenzfläche zweier Mittel treffenden Lichtes und ein theilweises

Eindringen in das zweite Mittel nicht stattfindet, hat jenes Phänomen den Namen der **totalen Reflexion** erhalten. Der Grenzwinkel für beliebige Substanzen ergiebt sich daraus, dass der Sinus desselben mit dem Brechungscoefficienten multiplicirt gleich der Einheit, oder $sin.\ i = \frac{1}{n}$ ist. Der Grenzwinkel im Glase (41° 49′) z. B. hat zum Sinus $\frac{1}{1,5} = \frac{2}{3}$. Eine Glasfläche, an welcher Licht total reflectirt wird, erscheint, eben der Vollständigkeit der Zurückwerfung wegen, in erhöhtem metallähnlichem Glanze. Ein leeres Reagenzglas, Fig 341, in Wasser getaucht und von oben her betrachtet, erscheint auf seiner Aussenseite gerade so, als ob es mit Quecksilber gefüllt wäre. Giesst man etwas Wasser hinein, so verschwindet, so weit das Wasser reicht, der Metallglanz, weil an dieser Stelle die totale Reflexion nur noch unter sehr schiefer Incidenz möglich ist. — Man macht in den optischen Apparaten eine nützliche

Fig. 341.

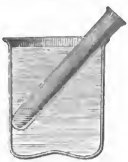
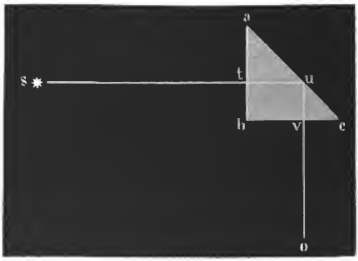
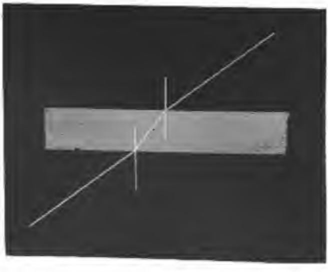


Fig. 342.



Anwendung von der totalen Reflexion, z. B. um die Sehaxe von Instrumenten um einen rechten Winkel zu drehen. Es dienen hierzu die sogenannten Reflexionsprismen, Fig. 342, rechtwinkelige Prismen mit sehr genau geschliffenen und vollkommen polirten Flächen. Strahlen, welche rechtwinkelig durch die Kathetenfläche *a b* eintreten, gehen ungebrochen durch, erleiden an der Hypothenusenfläche *a c* die vollständige Zurückwerfung und treten, gleichfalls ungebrochen aus der zweiten Kathetenfläche *b c* wieder aus. Man erhält auf diese Weise scharfe und lichtstarke Bilder.

Fig. 343.

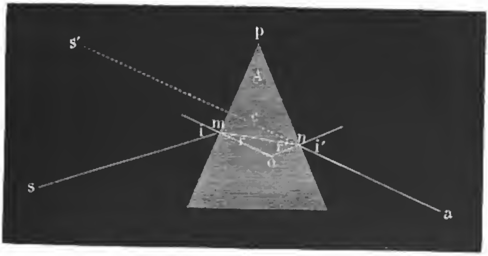


Ein Lichtstrahl, welcher eine lichtbrechende Substanz mit zwei parallelen Flächen durchdringt, hat noch nach dem Austritte aus der zweiten Fläche die nämliche Richtung, in welcher er vor dem Eintritte in die erste Fläche sich bewegte. Um ebensoviel, als der Winkel des Strahles mit dem Lothe beim Eintritte kleiner wird, vergrössert ihn die Bre-

chung beim Austritte wieder, Fig. 343. Nur eine kleine Verschiebung des Strahles parallel mit sich selbst findet statt, deren Betrag von der Dicke der Platte abhängig ist.

Brechung durch Prismen. Unter einem Prisma in optischem Sinne versteht man eine lichtbrechende Substanz, welche zwei ebene, gegen einander geneigte Flächen hat, durch welche ein Lichtstrahl ein- und austreten kann. Diese brechenden Flächen schneiden sich nach der brechenden Kante; sie bilden miteinander den brechenden Winkel des Prismas. Fig. 344 stellt einen Durchschnitt rechtwinkelig zur brechenden Kante, einen sogenannten Hauptschnitt des Prismas dar,

Fig. 344.



A ist der brechende Winkel. Der Strahl sm, welcher unter dem Einfallswinkel i auf die erste brechende Fläche trifft, erleidet hier eine erste Brechung; er dringt durch das Prisma auf dem Wege mn und, wenn der Einfallswinkel r' den Grenzwinkel der totalen Reflexion nicht überschreitet, erleidet der Strahl eine zweite Brechung, nach welcher er in der Richtung na weiter geht. Für ein Auge in a erscheint die Lichtquelle s, welche den Strahl aussandte, nach s' gerückt. Wenn man durch ein Prisma schaut, erblickt man daher die Gegenstände in der Richtung nach der brechenden Kante des Prismas hin verschoben.

Die Totalablenkung $scs' = D$, welche der Strahl durch das Prisma erfahren, ist als Aussenwinkel des Dreiecks cmn der Summe der Winkel m und n gleich, also $D = i - r + i' - r'$. Die Summe der Winkel r und r', welche der Strahl innerhalb des Prismas mit dem Lothe bildet, ist aber immer dem brechenden Winkel A gleich, weil sowohl A in dem Viereck $mpno$, als $r + r'$ in dem Dreieck mno, den Winkel o zu zwei Rechten ergänzen. Man hat demnach:

$$D = i + i' - A.$$

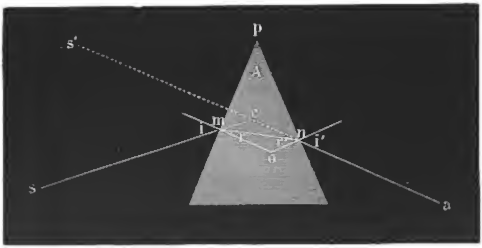
Der Betrag dieser Totalablenkung ist von drei verschiedenen Momenten abhängig.

1) Die Totalablenkung ist um so grösser, je grösser der Brechungscoefficient der Substanz des Prismas ist; denn mit diesem wächst der Be-

trag der einzelnen Ablenkungen bei m und n, deren Summe die Totalablenkung bildet.

2) Die Totalablenkung ist um so grösser, je grösser der brechende Winkel A des Prismas. Denn bei gegebenem Einfallswinkel i und gege-

Fig. 345.



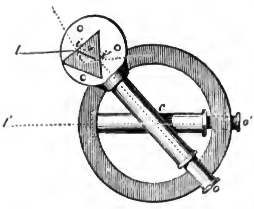
benem Brechungscoefficient ist auch r bestimmt. Je grösser A ist, desto grösser muss auch $r' = A - r$ sein. Mit der Grösse des Winkels r' wächst aber auch der Betrag der Ablenkung bei n (vergl. S. 353), folglich auch die Totalablenkung D.

3) Die Totalablenkung ist endlich bei gegebenem Brechungscoefficient und gegebenem brechendem Winkel des Prisma abhängig von dem Einfallswinkel i. Es ist leicht einzusehen, dass ihr Betrag am kleinsten sein muss, wenn $r = r' = \frac{A}{2}$, also $i = i'$, wenn mithin der ein- und austretende Strahl mit den brechenden Flächen des Prismas gleiche Winkel bilden. Denn wenn r auch nur um Weniges grösser ist als $\frac{A}{2}$, so muss r' um ebensoviel kleiner sein. Aus der Betrachtung der Tabelle S. 353 geht aber hervor, dass, wenn man einen Einfallswinkel um eine gewisse Grösse zunehmen oder um ebensoviel abnehmen lässt, die Ablenkung im ersten Falle um einen grösseren Betrag verstärkt, als im zweiten Falle vermindert wird. Bei dem Prisma, wo die Zunahme von r und die Abnahme von r' gleich sind und sich gegenseitig bedingen, wird jedesmal die Totalablenkung wachsen, wenn man die Gleichheit der Incidenzwinkel durch Neigen des Prismas in dem einen oder in dem anderen Sinne aufhebt.

Bestimmung der Brechungsverhältnisse. — Aus diesem Satze ergiebt sich ein sehr zweckmässiges Verfahren, die Brechungscoefficienten solcher starrer und flüssiger Körper zu messen, aus welchen sich Prismen bilden lassen. Offenbar bedarf man zur Ermittelung des Brechungscoefficienten n einer Substanz nur der Kenntniss eines Einfallswinkels i und des zugehörigen Brechungswinkels r in dieser Substanz, in-

dem $n = \frac{sin.\, i}{sin.\, r}$. Allein die hinreichend genaue Messung dieser Winkel ist mit Schwierigkeiten verbunden, welche mittelst des eben bewiesenen Satzes des Minimums der Totalablenkung am vollständigsten gehoben werden.

Fig. 346.



Wenn man ein mit einem getheilten Kreise verbundenes Fernrohr, Fig. 346, nach einer weit entfernten Lichtquelle l' richtet, sodann das Fernrohr und vor dem Objectivglase desselben ein Prisma so lange dreht, bis man die Lichtquelle am Faden des Fernrohres im Minimum der Ablenkung erblickt, so ist diese kleinste Totalablenkung D dem Winkel oco' gleich, um welchen man das Fernrohr auf dem Theilkreise gedreht hat. Ob man das Minimum der Ablenkung wirklich erreicht hat, erkennt man leicht daran, dass die Grösse der Ablenkung wächst, ob man das Prisma in einem oder im anderen Sinne dreht.

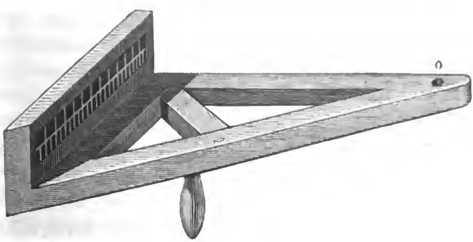
Da für die kleinste Ablenkung, nach Nr. 3, S. 356, $r = r' = \frac{A}{2}$, also auch $i = i'$, da ferner $D = 2i - A$, so ist $i = \frac{D + A}{2}$, also:

$$n = \frac{sin.\, i}{sin.\, r} = \frac{sin.\, \frac{D + A}{2}}{sin.\, \frac{A}{2}}.$$

Wie man sieht, bedarf es zur Ermittelung von n ausser der kleinsten Totalablenkung D, noch der Kenntniss des Winkels A, welcher, je nach den Umständen, am Reflexionsgoniometer oder mit vollkommneren Hülfsmitteln gemessen wird.

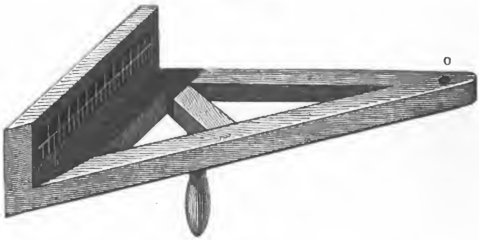
Mit vollkommneren Messinstrumenten hat Fraunhofer die Brechungscoefficienten seiner zu optischen Instrumenten dienenden Glassorten bis auf sechs Decimalstellen genau bestimmt. Ein einfacheres Instrument, zur Ermittelung der Brechungscoefficienten nach demselben Principe ist das in folgender Figur 347 dargestellte, welches aber frei-

Fig. 347.



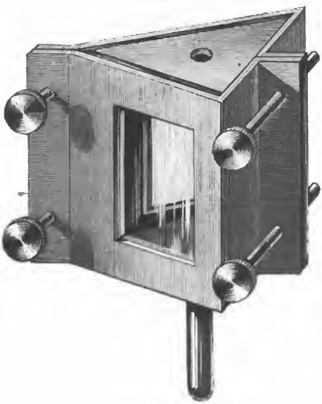
lich auch nur eine sehr beschränkte Genauigkeit (etwa auf zwei Decimalstellen) gewährt. Der Punkt *o* liegt in 200^{mm} Abstand von einer

Fig. 348.



Millimeterskale und zwar in dem auf der Nulllinie der Skale errichteten Perpendikel. In diesem Punkte wird ein Prisma aus der Substanz, deren Brechungsverhältniss bestimmt werden soll, befestigt und man beobachtet, um wie viel der Nullstrich, im Falle der kleinsten Ablenkung, auf der Skale vorwärts geschoben erscheint. Um diese Beobachtung anstellen zu können, muss man über dem Prisma weg die Theilung noch direct sehen können. — Aus starren Substanzen muss man Prismen schleifen, und ihren brechenden Winkel nach der oben erwähnten Weise bestimmen. Für tropfbarflüssige Körper bedient man sich Hohlprismen, wie Fig. 349. Ein solches besteht aus einem durchbohrten Prisma mit mattgeschliffenen Seitenflächen, auf welche Spiegelplatten mittelst einer Messingfassung aufgepresst werden. Diese Spiegelplatten üben, wofern sie parallelflächig sind, an sich keine ablenkende Wirkung aus. Die Flüssigkeiten können mittelst eines feinen Trichters durch eine Verticalbohrung von oben eingefüllt werden. — Die Brechung des Lichtes in Gasen ist so gering, dass man zur Bestimmung ihrer Brechungscoefficienten Hohlprismen von sehr grossem brechendem Winkel anwenden und diese ausserdem so einrichten muss, dass Spannung und Temperatur des Gases gemessen werden können. Der Apparat Fig. 348 kann bei diesen Bestimmungen, wo es sich nur um ganz kleine Grössen handelt, keine Dienste leisten.

Fig. 349.



Gesetzt, man habe ein Hohlprisma von 45° brechendem Winkel mit Schwefelsäure zur Hälfte gefüllt, so dass man durch die obere leere

Hälfte des Prisma noch die Millimeterskale direct sehen kann, und man habe beobachtet, dass die Nulllinie bei der kleinsten Ablenkung auf den Theilstrich 78 verschoben ist, so ist $\frac{78}{200} = 0{,}39$ die Tangente des Winkels der kleinsten Ablenkung, dieser selbst mithin $= 21^0\,19'$, also der Brechungscoefficient der Schwefelsäure:

$$n = \frac{sin.\,\frac{D + A}{2}}{sin.\,\frac{A}{2}} = \frac{sin.\,\frac{21^0\,19' + 45^0}{2}}{sin.\,\frac{45^0}{2}} = 1{,}43.$$

Um die Rechnung zu ersparen, kann, unter der Voraussetzung, dass der brechende Winkel des Hohlprismas $= 45^0$ und sein Abstand von der Millimeterscale $= 200^{mm}$ ist, folgende Tabelle dienen, worin für die von 10 zu 10^{mm} wachsenden Verschiebungen der Nulllinie gleich die entsprechenden Brechungscoefficienten angegeben sind.

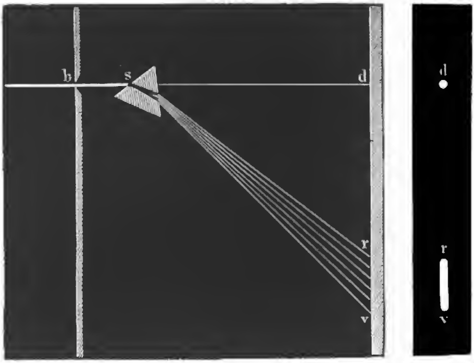
Verschiebung der Nulllinie in Millimetern.	Brechungs-coefficienten.	Differenzen der Brechungs-coefficienten für 1^{mm}
50	1,2875	
60	1,3400	0,00525
70	1,3904	0,00504
80	1,4385	0,00481
90	1,4844	0.00459
100	1,5279	0,00435
110	1,5690	0,00411
120	1,6081	0,00385
130	1,6449	0,00368
140	1,6796	0,00347
150	1,7121	0,00325
160	1,7430	0,00309
170	1,7715	0,00292
180	1,7985	0,00270
190	1,8240	0,00255
200	1,8572	0,00232

Für reines Wasser wurde die Verschiebung der Nulllinie gleich 59^{mm} gefunden; das Brechungsverhältniss des Wassers ist daher 1,3400 — 0,00525 = 1,33475.

Farbenzerstreuung. — Ein Strahl weissen Lichtes wird bei der Brechung jedesmal auch in Farben zerlegt. Um die Farbenzerstreuung

zu beobachten, leitet man am besten durch eine Oeffnung im Laden einen Streif Sonnenlicht in ein verfinstertes Zimmer und lässt denselben durch ein Prisma ablenken, wie Fig. 350. Anstatt eines hellen Fleckes, welchen der directe Strahl auf einem weissen Schirme bei *d* erzeugen würde, erblickt man nun ein längeres Farbenbild *rv*, bestehend aus einer

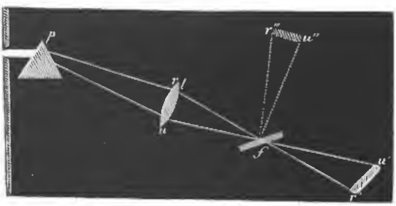
Fig. 350.



zahllosen Menge solcher Flecke wie *d*, jeder von anderer Färbung, und so aneinandergereiht, dass jeder folgende Fleck den vorhergehenden zum grössten Theile deckt. Obgleich aus solcher Mischung nicht reine Farben hervorgehen können, so hat man doch seit **Newton** sieben Farbentöne: **Roth**, **Orange**, **Gelb**, **Grün**, **Blau**, **Indigo** und **Violett**, im prismatischen Farbenbilde unterschieden. — Offenbar enthält das weisse Licht alle diese farbigen Strahlen, welche, ihrer verschiedenen Brechbarkeit wegen, ungleiche Ablenkungen durch das Prisma erfahren. Die rothen Strahlen besitzen die geringste, die violetten die stärkste Brechbarkeit.

Durch Vereinigung sämmtlicher farbiger Strahlen des prismatischen Bildes in einem Punkte, erhält man wieder **Weiss**, gleichgültig, ob man diese Vereinigung durch ein zweites Prisma, durch einen Hohlspiegel, oder wie es die folgende Figur 351 andeutet, durch eine Linse bewerkstelligt. Die Linse bringt bei *f* sämmtliche Strahlen zur Kreuzung und an dieser Stelle bilden sie auf einem Papierstreifen einen weissen Fleck. Rückt man den Schirm weiter hinaus nach *r′u′* oder lässt man die Strahlen durch einen Spiegel nach *r″u″* zurückwerfen, so erblickt man ein gegen das ursprüngliche umgekehrtes

Fig. 351.



Farbenbild, was beweist, dass die farbigen Strahlen ihre Natur nicht geändert haben, sondern nur durch ihr Zusammenwirken Weiss gaben.

Wenn man die vom Prisma herkommenden Farbenstrahlen durch eine Spalte in einem undurchsichtigen Schirme treten lässt, so kann man leicht durch theilweises Verschliessen der Spalte einzelne Farbenstrahlen zurückhalten und die übrigen zur Vereinigung bringen. Die Kreuzungsstelle der letzteren erscheint dann nicht mehr Weiss, sondern gefärbt, der Fleck ist grün, wenn man die rothen Strahlen, orange, wenn man die blauen Strahlen zurückhält. Jede solche Mischfarbe würde, mit den zurückgehaltenen Strahlen vereinigt, Weiss geben. Je zwei Farbentöne, welche in solcher Beziehung stehen, dass aus ihrer Mischung reines Weiss hervorgeht, heissen Complementärfarben.

Anstatt durch einen Schirm kann man auch einzelne Bestandtheile des weissen Lichtes dadurch zurückhalten, dass man dasselbe durch gefärbte Gläser oder Schichten farbiger Flüssigkeiten gehen lässt. Die Zerlegung durch das Prisma zeigt alsdann, welche Bestandtheile des weissen Lichtes von der farbigen Substanz durchgelassen worden sind. Bei Anwendung einer Lösung von schwefelsaurem Indigo z. B. erblickt man von einem weissen Gegenstande ein scharf begrenztes rothes Bild und ein blaues, welches einerseits ins Violette, andererseits ins Grüne übergeht. Die Indigosolution hält demnach Gelb, Orange, fast alles Grün und einen Theil des Violett zurück. Aus der Mischung dieser Farben entsteht Gelb und dieses Gelb ist complementär zu dem blauen Farbenton der Indigolösung.

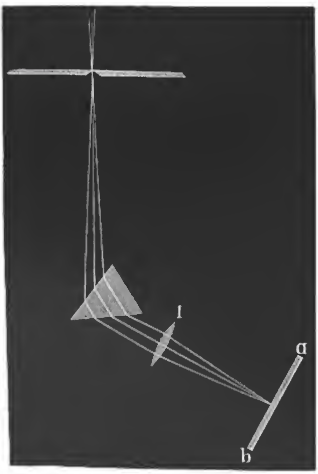
Ueberhaupt dient die prismatische Analyse dazu, um zu erfahren, welche Bestandtheile ein gefärbtes Licht enthält. Man überzeugt sich z. B., dass für den äusseren Anschein ziemlich ähnliche Farbentöne doch sehr verschieden zusammengesetzt sein können. Berlinerblau in Oxalsäure lässt in der That nur blaues Licht durch. Das Blau des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks ist im prismatischen Bilde mehr nach der violetten Seite ausgedehnt und in der an das Grün grenzenden Partie mehr beschränkt.

Auch Gase wirken absorbirend auf gewisse Bestandtheile des weissen Lichtes, wie z. B. die Dämpfe von Brom und Unterchlorsäure. Höchst merkwürdig ist die Absorption durch die rothen salpetrigsauren Dämpfe. Das prismatische Bild eines Strahles, welcher durch solche Dämpfe gegangen ist, ist in allen seinen Theilen von einer grossen Zahl dunkler Streifen von grösserer oder geringerer Breite durchschnitten, was beweist, dass die Strahlen von der Brechbarkeit, welche diesen dunklen Stellen entspricht, durch das Gas absorbirt worden sind. Da Strahlen aus jeder Farbe fehlen und deren von jeder Farbe von den salpetrigsauren Dämpfen durchgelassen werden, so würde das Gas farblos sein, wenn nicht im blauen und violetten Theile doch verhältnissmässig mehr und breitere Streifen vorkämen. Das Gas ist darum rothbraun gefärbt. Im prismatischen Bilde eines durch Joddämpfe gegangenen Strahles

sieht man eine grosse Menge gleich breiter und gleichabstehender dunkler Streifen; ausserdem aber trifft noch eine allgemeine Absorption den grünen und den daran grenzenden blauen Theil des Farbenbildes; daher die purpurviolette Färbung der Dämpfe. Die dunklen Streifen würden wegen ihrer gleichen Vertheilung durchs ganze Farbenbild keine Färbung bewirken.

Selbst das Sonnenlicht, welches bei heiterem Himmel und höherem Sonnenstande keine Spur einer Färbung erkennen lässt, enthält nicht Strahlen jeder Brechbarkeit. Wenn man das durch einen schmalen Spalt in ein verfinstertes Zimmer dringende Sonnenlicht durch ein Prisma zerlegt und das Farbenbild auf einem weissen Schirme auffängt, stellt sich dasselbe als ein stetiges, von dunklen Streifen nicht unterbrochenes dar; allein es sind die Farben an jeder Stelle noch aus Strahlen verschiedener Brechbarkeit gemischt, was man leicht erkennt, wenn man den Schirm, auf welchem das Farbenbild ruht, an einer oder der anderen Stelle durchbricht, so dass z. B. nur das gelbe, grüne oder blaue Licht durch die Oeffnung dringt, welche man durch ein zweites Prisma betrachtet. Jeder dieser Strahlen wird in ein breiteres Band zerstreut, in welchem die Lichtstärke jedoch von der Mitte nach den Rändern hin sehr rasch abnimmt. Aus dem Blau z. B. tritt in dem secundären Farbenbilde ein schwaches Grün und sehr lichtschwaches Gelb einerseits und ein schwaches Indigo, vielleicht eine Spur von Violett andererseits hervor. Die Ursache der Unreinheit des Lichtes im primären Bilde ist die Breite des Strahlenbüschels, welches auf das Prisma fällt, sowie der unvollständige Parallelismus der Strahlen. Jeder isolirte Strahl würde ein Farbenbild erzeugen, in welchem an jeder Stelle nur Strahlen einer bestimmten Brechbarkeit, sogenanntes homogenes Licht enthalten wäre, dasselbe wäre aber wegen der äusserst geringen Lichtstärke nicht wahrnehmbar. Bei Anwendung eines breiten Büschels Sonnenlicht ist die Erscheinung hell, aber die Farbenbilder der einzelnen Strahlen sind so gegen einander verschoben, dass z. B. das Blau des einen Randstrahles mit dem Grün in dem Farbenbilde des anderen Randstrahles zur Deckung kommt. Daher die Unreinheit der Farben.

Fig. 352.



Ein helles Farbenbild mit beinahe vollkommen homogenen Farben erhält man, wenn man das Licht durch eine enge verticale Spalte ins Zim-

Fig. 353.



mer treten und sie nach der Zerstreuung durch das Prisma auf eine achromatische Linse *l*, Fig. 352, von einigen Fuss Brennweite (vergl. S. 372) fallen lässt. Eine solche Linse hat die Fähigkeit, alle Strahlen, welche von einem Punkte ausgehend auf dieselbe fallen, wieder in einem Punkte zur Vereinigung zu bringen. Da aber durch das Prisma die von der Spalte kommenden Strahlen je nach ihrer Brechbarkeit eine andere Richtung erhalten haben, so fallen die Bilder der Spalte auf dem Schirme *a b* nebeneinander, als eine Folge sehr reiner homogener Farben. Indessen ist die Stetigkeit der Farbenfolge durch eine grosse Menge dunkler Linien unterbrochen, welche unregelmässig durch das ganze Farbenbild zerstreut sind. Einige sind sehr fein, entweder isolirt, oder in Gruppen neben einander gestellt, so dass sie bei weniger scharfer Analyse eher einem zarten Schatten als getrennten Linien gleichen, andere sind stärker und scharf begrenzt. Wollaston entdeckte diese Linien zuerst; da sie jedoch erst von Fraunhofer näher studirt wurden, führen sie deshalb den Namen Fraunhofer'sche Linien. In Fig. 353 sind nur einige der hervortretendsten der etwa 3000 Linien und insbesondere diejenigen aufgenommen, welche von Fraunhofer besonders benannt worden sind. Mögen diese Linien allein durch Absorptionen in der Sonnenatmosphäre oder zum Theil auch durch terrestrische Einflüsse bedingt sein, dieselben treten in gleicher Weise in allem directen und reflectirten Sonnenlichte, also auch in dem der Planeten, des Mondes etc. auf, und zwar in derselben relativen Anordnung, durch welche Mittel man das Farbenbild darstellen mag. Sie sind darum zur Markirung bestimmter Grade der Brechbarkeit, welche man früher nur durch die Farbennüancen in wenig präciser Weise be-

zeichnen konnte, von unschätzbarem Werthe. Man bestimmt nun nicht mehr das Brechungsverhältniss (die Wellenlänge, die Absorptionsmenge etc.) für den rothen, orangenen, gelben, grünen, blauen oder violetten Strahl, sondern man ermittelt dasselbe für die Linien *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G*, *H*, indem man das Minimum der Ablenkung dieser Linien (vergl. S. 356) beobachtet.

So sind z. B. die folgenden Brechungsverhältnisse gefunden:

	Dichte.	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
Wasser	1,000	1,33095	1,33171	1,33358	1,33585	1,33780	1,34128	1,34417
Kronglas	2,535	1,52583	1,52685	1,52959	1,53301	1,53605	1,54166	1,54657
Flintglas	3,723	1,62775	1,62968	1,63504	1,64202	1,64826	1,66029	1,67106
Borsäure - Flintglas	3,417	1,70492	1,70700	1,71439	1,72339	1,73197	1,74859	1,76369

Die Brechung des Lichtes durch Gase ist so schwach, dass man bei der Messung der kleinsten Ablenkung keine Rücksicht auf die Zerstreuung in Farben zu nehmen hat, und dass auch nur ein Prisma von sehr grossem brechendem Winkel eine merkliche Ablenkung giebt. Um die Brechung durch atmosphärische Luft zu messen, musste ein Hohlprisma (von etwa 150° brechenden Winkel) möglichst luftleer gemacht werden, wo dann die Ablenkung in entgegengesetztem Sinne lag von derjenigen, wie sie Prismen aus dichteren Substanzen geben. Ein mit dem Hohlprisma in Verbindung stehendes Manometer sowie ein an demselben angebrachtes Thermometer gaben Druck und Temperatur der noch zurückbleibenden Luft an, und der berechnete Brechungscoefficient galt für Luft von der Dichte der äusseren, vermindert um diejenige der inneren Luft. Um aus diesem das Brechungsverhältniss für Luft von beliebiger Dichte zu berechnen, bedient man sich der Erfahrung, dass der Werth $n^2 - 1$, (die sogenannte brechende Kraft eines Mittels) bei der Luft proportional der Dichte ist, oder dass $\frac{n^2 - 1}{d}$, das sogenannte specifische Brechungsvermögen für die Luft sowie für jedes Gas eine constante Grösse ist.

Ist auf diese Weise einmal das Brechungsverhältniss der Luft für die Dichte, welche sie bei 760mm Druck und 0°C. besitzt, gefunden, so kann die Bestimmung der Brechungsverhältnisse anderer Gase auf die Weise geschehen, dass man dasselbe Hohlprisma mit diesen Gasen nacheinander füllt und durch geeignete Vorrichtungen ihre Dichte so lange abändert, bis ein gewisses Sehzeichen durch alle Gase die nämliche Ablenkung erleidet. Unter diesen Umständen sind die brechenden Kräfte aller Gase gleich, und mittelst der aus dem Manometer- und Thermometerstande bekannten Dichten ist es leicht, die brechenden Kräfte für die

Dichte bei 760mm Druck und 0° C., und endlich hieraus die Brechungsverhältnisse selbst abzuleiten. So ergaben sich z. B. folgende Brechungscoefficienten:

Gase.	Dichte.	Brechungsverhältniss.
Atmosphärische Luft	0,001323	1,000294
Sauerstoffgas	0,001420	1,000272
Stickstoffgas	0,001256	1,000300
Chlorgas	0,003194	1,000772
Stickstoffoxydgas	0,001350	1,000303
Salzsäuregas	0,001630	1,000449
Blausäuregas	0,001227	1,000451
Ammoniak	0,000768	1,000385
Wasserdampf	0,000824	1,000294
Stickoxydulgas	0,001984	1,000503
Chloräthylgas	0,002904	1,001095
Aetherdampf	0,003356	1,001530
Cyangas	0,002354	1,000834
Schwefelkohlenstoffdampf	0,003437	1,001500

Aus dem Farbenspectrum, welches ein nahe am Horizont stehender Fixstern zeigt, war es möglich, annähernde Bestimmungen der Brechungsverhältnisse einiger Farbenstrahlen in der Luft zu erhalten.

Mittleres Roth	1,00029242
Gelb	1,00029438
Blaugrün	1,00029530
Aeusserstes Blau	1,00029654

Die Erfahrung, dass bei den Gasen die brechende Kraft, d. i. der Werth $n^2 - 1$, der Dichte proportional ist, legt es nahe, die brechenden Kräfte starrer, tropfbarflüssiger und gasförmiger Substanzen mit ihren Dichten zu vergleichen. Man findet, dass im Allgemeinen die Körper von grösserem specifischen Gewichte das Licht stärker brechen, doch fehlt es nicht an Ausnahmen, wie z. B. der Alkohol das Licht stärker bricht, als das dichtere Wasser. Die Quotienten aus der brechenden Kraft und der Dichte, die specifischen Brechungsvermögen, sind für verschiedene Körper keineswegs gleich; Sauerstoffgas und Wasserstoffgas bilden sehr nahe die äussersten Grenzen, zwischen welchen jene Quotienten liegen. Aus den folgenden Beispielen:

	Specifisches Brechungsvermögen.
Flussspath	0,3426
Sauerstoffgas	0,3799
Luft	0,4528
Kronglas	0,5436
Wasser	0,7847
Flintglas	0,7986
Ammoniak	1,0032
Alkohol	1,0121
Schwefelkohlenstoff	1,328
Schwefel	2,200
Phosphor	2,8857
Wasserstoff	3,0953

scheint hervorzugehen, dass namentlich verbrennliche Substanzen, welche Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Wasserstoff enthalten, ein grosses specifisches Brechungsvermögen besitzen. Nach dieser Analogie hatte Newton schon aus dem grossen Brechungsvermögen des Diamanten (1,45) auf dessen Verbrennlichkeit geschlossen.

Das specifische Lichtbrechungsvermögen einer Substanz bleibt nicht ungeändert, wenn dieselbe aus dem gasförmigen in den tropfbarflüssigen Zustand übergeht; es scheint stets zuzunehmen, wie z. B. in folgenden Fällen:

	Specifisches Lichtbrechungsvermögen von			
	Wasser	Aether	Schwefelkohlenstoff	Cyan
Gasförmig	0,7316	0,912	0,875	0,7085
Tropfbarflüssig	0,785	1,148	1,328	0,845

Dagegen ist die Aenderung des Lichtbrechungsvermögens bei dem Uebergange aus der tropfbarflüssigen in die starre Aggregatform in den bis jetzt untersuchten Fällen, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls sehr gering.

	Specifisches Lichtbrechungsvermögen von	
	Wasser	Wachs
Tropfbarflüssig	0,7847	1,3133 (bei 64°C.)
Starr	0,7855	1,3131 (bei 14°C.)

Der Zusammenhang zwischen dem Brechungsvermögen einer Verbindung und demjenigen ihrer Bestandtheile ist bis jetzt noch nicht nachgewiesen worden.

Träten die Atome der Elemente in das Atom einer Verbindung mit unverändertem Lichtbrechungsvermögen ein, so müsste die Summe der Producte aus den Gewichten der Bestandtheile multiplicirt mit ihrem specifischen Brechungsvermögen, dividirt durch das Gewicht der Ver-

bindung, dem specifischen Brechungsvermögen der letzteren gleich sein. Bei Gasen, welche sich nach einfachen Raumverhältnissen verbinden, hätte man nur die brechenden Kräfte zu addiren und die Summe durch das Volumen der Verbindung zu dividiren, um die brechende Kraft der letzteren zu erhalten. Allein nur bei Gemengen, wie z. B. bei der atmosphärischen Luft, bewährt sich diese Art der Ableitung als mit der Beobachtung übereinstimmend; bei wirklichen chemischen Verbindungen treten grössere oder geringere Abweichungen auf, wie folgende Beispiele zeigen:

Gase.	Brechende Kraft	
	beobachtet.	berechnet.
Atmosphärische Luft	0,000589	0,000589
Stickstoffoxyd	0,000606	0,000572
Salzsäuregas	0,000899	0,000911
Blausäuregas	0,000903	0,000972
Ammoniak	0,000771	0,900716
Wasserdampf	0,000589	0,000549
Stickoxydulgas	0,001007	0,000872
Clorätbylgas	0,002192	0,002031

Bei den zusammengesetzten Gasen, bei welchen sich die Elemente unter Verdichtung verbunden haben, ist die berechnete brechende Kraft kleiner, als die beobachtete. Das nämliche Verhältniss tritt ein, wenn bei Mischung tropfbarer Flüssigkeiten Verdichtung stattfindet, wie bei Mischung von Wasser mit Alkohol, Holzgeist oder Essigsäure.

Die Brechungscoefficienten isomerer Substanzen scheinen gleich zu sein; bei den zusammengesetzten Aetherarten scheint ausserdem das Brechungsverhältniss mit dem Atomgewichte zu wachsen, z. B.

	Formel.	Atomgewicht.	Brechungsverhältniss.
Ameisenäther	$C_6 H_6 O_4$	74	1,3570
Essigholzäther	$C_6 H_6 O_4$	74	1,3576
Essigäther	$C_8 H_8 O_4$	88	1,3672
Butteräther	$C_{12} H_{12} O_4$	116	1,3778
Valerianäther	$C_{14} H_{14} O_4$	130	1,3904
Essigsaures Amyloxyd	$C_{14} H_{14} O_4$	130	1,3904
Tereben	$C_{20} H_{32}$	152	1,479
Terebilen	$C_{20} H_{32}$	152	1,479

Nach dem Brechungsgesetze ist der Einfallwinkel α mit dem Brechungswinkel β durch durch die Gleichung $\sin \alpha = n \sin \beta$ verbunden; die Ablenkung ist $D = \alpha - \beta$. Wenn die Einfallwinkel so klein sind, dass man den Sinus sehr nahe dem Bogen proportional annehmen kann, so ist $\alpha = n\beta$, mithin die Ablenkung $D = n\beta - \beta = (n - 1)\beta$, dem um die Einheit verminderten Brechungscoefficienten proportional. Die Grösse $n - 1$ für den mittleren gelben Strahl repräsentirt im Allgemeinen die ablenkende Wirkung eines optischen Mittels auf das Licht.

Wie schon bemerkt wurde, ist mit jeder Ablenkung eines Strahles durch Brechung eine Zerlegung in Farben verbunden, ein Umstand, welcher Ursache war, dass lange Zeit die Fernröhren, in welchen die Bilder durch Brechung in Linsengläsern erzeugt werden (dioptrische Fernröhren) denjenigen, in welchen die Bilder durch Zurückwerfung an Hohlspiegeln entstehen (katoptrische Fernröhren) an Güte nachstanden. Substanzen, welche das Licht stark brechen, geben im Allgemeinen auch eine starke Farbenzerstreuung; doch sind die Unterschiede dn zwischen der Ablenkung des violetten und derjenigen des rothen Strahles für verschiedene Körper keineswegs den Ablenkungen $n - 1$ für den mittleren gelben Strahl proportional. Bei den bis jetzt untersuchten Substanzen liegen die Werthe der Quotienten $\frac{dn}{n - 1}$, d. h. der zerstreuenden Kräfte, zwischen 0,02 und 0,14; z. B.

	Zerstreuende Kraft
Flussspath	0,022
Alkohol	0,029
Kronglas	0,039
Wasser	0,039
Diamant	0,038
Salzsäuregas	0,043
Flintglas	0,068
Nelkenöl	0,060
Anisöl	0,077
Phosphor	0,128
Schwefel	0,130
Schwefelkohlenstoff	0,131
Cassiaöl	0,139

Diese Ungleichheit der zerstreuenden Kräfte macht es möglich durch geeignete Verbindung zweier Substanzen Ablenkung eines weissen Strahles ohne Zerstreuung in Farben zu erhalten. Nach S. 364 verhält sich die Zerstreuung durch zwei ganz gleiche Prismen aus Kron- und aus Flintglas

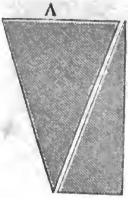
$$\frac{dn}{dn'} = \frac{0{,}0207}{0{,}0433},$$

während die Ablenkungen für den gelben Strahl sich verhalten

$$\frac{n-1}{n'-1} = \frac{0,5322}{0,6392}$$

Das erste Verhältniss ist nahe wie 1 : 2, das letztere wie 5 : 6. Wenn man daher mit einem Prisma *A* von Kronglas ein anderes *B* von Flintglas in umgekehrter Lage verbindet, Fig. 354, und der brechende Winkel des letzteren nur halb so gross ist als derjenige des ersteren, so wird zwar die Farbenzerstreuung des ersten Prisma durch die Gegenwirkung des zweiten vollkommen aufgehoben; da aber die ablenkende Kraft des Flintglases nicht in gleichem Grade mächtiger ist, so sieht man das Licht noch im Sinne der Wirkung des Kronglases abgelenkt und zwar farblos. Die Gegenstände erscheinen, durch eine solche achromatische Prismenverbindung betrachtet, in reinen Umrissen, frei von dem Schleier, welchen die Farbenzerstreuung bei Anwendung eines einzigen Prisma über dieselben wirft.

Fig. 354.



Die Farblosigkeit würde absolut sein, wenn die Farbenräume in den von verschiedenen Prismen entworfenen Bildern unter sich proportional wären. Dass dies keineswegs der Fall ist, drückt sich am deutlichsten aus, wenn man die Differenzen der Brechungscoefficienten je zweier benachbarten Fraunhofer'schen Linien für verschiedene Substanzen mit einander vergleicht. Bezeichnet man die S. 364 mitgetheilten Brechungscoefficienten für die Linien *B*, *C*, *D* . . mit n_1, n_2, n_3 . . für Flintglas, mit n'_1, n'_2, n'_3, . . . für Kronglas, so erhält man

$\frac{n_2 - n_1}{n'_2 - n'_1}$	$\frac{n_3 - n_2}{n'_3 - n'_2}$	$\frac{n_4 - n_3}{n'_4 - n'_3}$	$\frac{n_5 - n_4}{n'_5 - n'_4}$	$\frac{n_6 - n_5}{n'_6 - n'_5}$	$\frac{n_7 - n_6}{n'_7 - n'_6}$
1,900	1,956	2,044	2,047	2,145	2,195

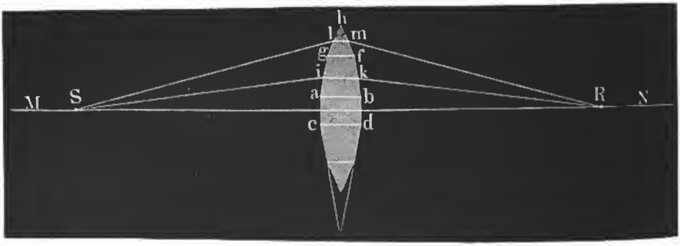
Wie man sieht, ist der blaue und violette Theil des von einem Flintglasprisma entworfenen Spectrum im Verhältniss zum gelben und rothen Theil mehr in die Länge gezogen, als in dem von Kronglas entworfenen Farbenbilde. Es ist daher auch nicht möglich, durch eine Prismenverbindung von Kronglas und Flintglas alle Farbenstrahlen in vollständigen Parallelismus zu bringen, oder weisses Licht völlig achromatisch abzulenken; allein die übrig bleibenden secundären Farben sind so blass, dass es sich kaum der Mühe verlohnt, zum Zweck achromatischer Combinationen nach Substanzen zu suchen, deren prismatische Farbenräume sich denen des Kronglases proportional verhalten.

Brechung durch Linsengläser. — Der grosse Nutzen achromatischer Ablenkung des Lichtes tritt in den Vorrichtungen besonders

zu Tage, welche dienen, die von einem Punkte ausgegangenen Strahlen durch Brechung wieder in Einen Punkt zu einem Bilde zu vereinigen, in den Linsengläsern und den aus ihnen zusammengesetzten Apparaten, den Loupen, Mikroskopen und Fernröhren.

Wenn der hellschraffirte Theil, Fig. 355, bestehend aus einem Rechtecke *abcd*, zwei oben und unten angesetzten Trapezen und end-

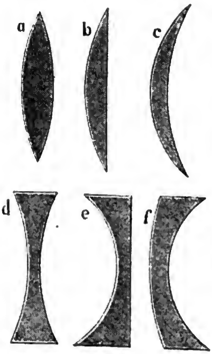
Fig. 355.



lich zwei an letztere oben und unten angesetzten Dreiecken, um die Axe *MN* rotirend gedacht wird, so entsteht ein aus mehren Zonen gebildeter Körper, dessen Masse Glas sein möge. Von den aus dem Punkte *S* ausgehenden Strahlen treffe der Axenstrahl *SR* rechtwinkelig auf den mittleren parallelflächigenTheil des Glaskörpers; er geht ungebrochen durch: ein zweiter Strahl *Si* wird von der nächsten Zone geradeso abgelenkt, wie durch ein Prisma, dessen brechender Winkel im unteren Theile der Figur angedeutet ist; der dritte Strahl *Sl* trifft auf ein Prisma von noch grösserem brechenden Winkel und zudem unter grösserem Einfallwinkel; er wird darum noch stärker abgelenkt als der Strahl *Si*, und es wird leicht sein, die brechenden Winkel der Zonen so zu wählen, dass die abgelenkten Strahlen wieder in einem und demselben Punkte der Axe, in *R*, zum Durchschnitte kommen. Soll aber die ganze von dem leuchtenden Punkte *S* auf die Vorderfläche des Glaskörpers treffende Strahlenmasse, nach dem Durchgange in *R* zum Durchschnitt kommen, so wird man mit einzelnen Zonen nicht ausreichen, die gebrochene Linie, welche den hellschraffirten Theil begrenzt, wird in eine stetig gekrümmte Curve übergehen müssen, so dass die Glasmasse gleichsam aus unendlich vielen sehr schmalen prismatischen Zonen besteht, deren brechender Winkel mit dem Abstande von der Axe stetig zunimmt. Es entsteht dann in *R* aus dem Durchschnitte sämmtlicher Strahlen ein reelles Bild des leuchtenden Punktes, dessen Helligkeit bei gegebenem Abstande des Punktes *S* der Grösse der lichtaufnehmenden Fläche proportional ist. Reell heissen solche Bilder, welche aus einem wirklichen Durchschnitte der Strahlen entstehen und sich auf einem weissen Schirme auffangen lassen, im Gegensatze zu nur scheinbaren oder sogenannten virtuellen Bildern, wie sie z. B. ebene Spiegel geben.

Solche Körper, wie der oben beschriebene, welche dazu dienen, die Divergenz von Lichtstrahlen, welche von einem Punkte herkommen, in Convergenz umzuwandeln, oder in anderen Fällen die Divergenz oder Convergenz zu verkleinern oder zu vergrössern, heissen Linsen. Die Krümmung einer Linse, welche die von einem Punkte ausgegangenen Strahlen durch Brechung wieder zu einem reellen oder virtuellen Bilde vereinigen soll, hängt von dem Abstande des leuchtenden Punktes von der Linse und von dem Brechungsverhältnisse der Masse ab, aus welcher die Linse besteht. Es würde indessen von keinem Nutzen sein, die weniger einfachen Krümmungen, welche das erwähnte Problem in aller Strenge lösen, kennen zu lernen, da man, der leichteren technischen Herstellung wegen, doch immer nur solcher Linsen sich bedient, welche von sphärischen oder ebenen Flächen begrenzt sind.

Fig. 356.



Die Figur 356 stellt die Formen der sphärischen Linsen dar, welche in optischen Instrumenten zur Anwendung kommen, und es sind in folgender Tabelle die Zeichen und Werthe angegeben, welche den Krümmungshalbmessern der Vorder- und Hinterflächen dieser Linsen in den Rechnungen beizulegen sind.

Linsen	Radius.	
	der Vorderfläche.	der Hinterfläche.
a biconvex	$+r$	$+r'$
b planconvex	$+r$	∞
c concavconvex	$+r$	$-r'$
d biconcav	$-r$	$-r'$
e planconcav	$-r$	∞
f convexconcav	$+r$	$-r'$

Die Verbindungslinie der Mittelpunkte der beiden Kugelflächen, welche die Linse begrenzen, heisst die optische Axe der Linse. Die Linse ist centrirt, wenn die optische Axe durch ihre Mitte geht, und diese Eigenschaft sollen alle Linsen haben, welche in optischen Instrumenten angewendet werden. Wo mehre Linsen hintereinander in der nämlichen Fassung oder Röhre angebracht sind, müssen ihre optischen Axen sämmtlich in dieselbe gerade Linie fallen.

Wenn Strahlen, von einem auf der Axe gelegenen und übrigens

so weit entfernten Punkte kommend, dass sie als parallel gelten können, auf eine Convex- oder Concavlinse treffen, so werden sie durch die Brechung in der ersteren convergent gemacht, so dass sie in einem Punkte **hinter** der Linse zum Durchschnitte kommen; durch die Concavlinse da-

Fig. 357.

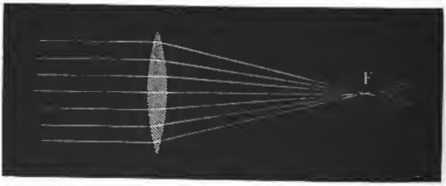
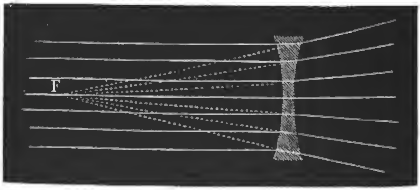


Fig. 358.



gegen so divergent gemacht, dass sie von einem Punkte **vor** der Linse zu kommen scheinen. Der Abstand dieser reellen und virtuellen Vereinigungsweite heisst die **Hauptbrennweite** der Linse. Ihr Werh F ist jedesmal durch die Formel

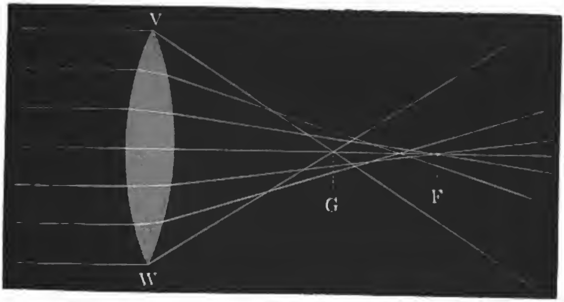
$$\frac{1}{F} = (n - 1)\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right)$$

zu berechnen, worin n der Brechungscoefficient der Substanz ist, r und r' aber mit den in obiger Tafel angeführten Zeichen einzuführen sind. Für eine Biconvexlinse aus Kronglas, dessen Brechungsverhältniss $= 1{,}5$, erhält man, wenn beide Krümmungshalbmesser $= 8$ Centimeter sind, $F = 8$, für eine Biconcavlinse aus demselben Glase und von den nämlichen Krümmungen $F = -8$, das Minuszeichen deutet die entgegengesetzte Lage des Vereinigungspunktes der Strahlen an. Für eine gegebene Linse ist es übrigens leichter, die Hauptbrennweite selbst, als die Elemente n, r und r' der Rechnung, experimentell zu bestimmen. Bei einer Convex- oder Sammellinse braucht man nur den Abstand von der Linse zu messen, in welchem sich das Bild eines weit entfernten Gegenstandes, z. B. der Sonne oder des Mondes, auf einer weissen Fläche scharf darstellt.

Die Hauptbrennweite einer Linse bleibt dieselbe, so lange die Summe $\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}$ die nämliche ist, wie man auch die Krümmung unter die beiden Halbmesser vertheilen möge; allein für die Schärfe der Bilder ist dieser letztere Umstand keineswegs ohne Bedeutung.

Die sphärischen Linsen vereinigen die von einem Punkte ausgegangenen Strahlen nicht wieder genau in einen Punkt, vielmehr werden, etwa in dem Verhältnisse, wie es die folgende Figur für eine Biconvexlinse zeigt, die Randstrahlen zu stark abgelenkt und haben eine kürzere

Fig. 359.



Vereinigungsweite als die Centralstrahlen, d. h. als diejenigen, welche in der Nähe der Axe durch die Linse gehen. Der Abstand *FG* zwischen dem Vereinigungspunkte der Centralstrahlen und demjenigen der äussersten Randstrahlen heisst die **sphärische Längenabweichung**. Der kleinste Kreis, durch welchen die sämmtlichen von der Linse gebrochenen Strahlen gehen, heisst der Kreis der **sphärischen Seitenabweichung**. Die Stelle, an welcher die Linse das deutlichste Bild des leuchtenden Punktes giebt, liegt indessen näher am Vereinigungspunkte der Centralstrahlen, weil diese dichter zusammen liegen und die schon wieder auseinander gegangenen Randstrahlen, ihrer grossen Verdünnung wegen, keinen merklich störenden Einfluss auf die Deutlichkeit zu äussern vermögen. Die sphärische Abweichung ist die Ursache, aus der man den Oeffnungsdurchmesser *VW* der sphärischen Linsen immer so wählen muss, dass die Grenzflächen nur einen kleinen Theil der Kugeloberflächen ausmachen, aus welcher sie geschnitten sind. Lichtstärke und Schärfe des Bildes stehen sich daher bei Anwendung sphärischer Linsen einander begrenzend gegenüber. Je kleiner die Brennweite einer Linse ist, je stärker also ihre Krümmungen sind, desto kleiner muss wegen der Deutlichkeit des Bildes ihre Oeffnung sein.

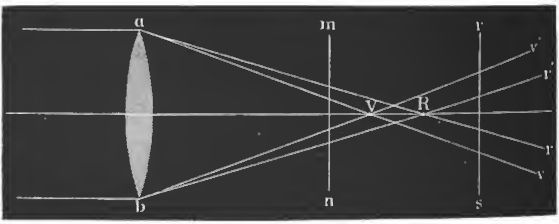
Bei gleicher Brennweite ist aber die Schärfe des Bildes verschieden, je nachdem man die Krümmung unter die beiden Halbmesser vertheilt und je nach der Stellung, welche die verschieden gekrümmten Flächen gegen die Strahlen einnehmen. Bei gegebener Vereinigungsweite der Centralstrahlen ist es immer am vortheilhaftesten, wenn die Krümmung und Stellung so gewählt werden, dass die Ablenkung der Randstrahlen möglichst klein ausfällt. Man erreicht dies z. B. für die Vereinigung von Parallelstrahlen durch eine Linse von Kronglas ($n = 1{,}5$), wenn man die Krümmungshalbmesser im Verhältniss von $1:6$ wählt und die convexere Seite

den Parallelstrahlen entgegenstellt. Die Winkel, welche die einfallenden und die gebrochenen Randstrahlen mit den beiden Flächen der Linse bilden, nähern sich dann möglichst der Gleichheit, was nach S. 366 die Bedingung für die kleinste Ablenkung ist. Bei umgekehrter Stellung würde die sphärische Abweichung etwa viermal stärker sein. Das Objectivglas eines Fernrohres kehrt seine convexeste Seite immer den entfernten Gegenständen zu. Wo weder die einfallenden, noch die ausfahrenden Strahlen parallel sind, muss die stärkere Convexität immer nach der Seite der weniger divergenten oder der weniger convergenten Strahlen gekehrt sein, also bei dem Objectiv eines Mikroskopes nicht nach dem Objecte, sondern nach dem Augenglase zu, bei den einfachen Augengläsern der Fernröhren und Mikroskope nicht nach dem im Inneren der Röhre gelegenen Bilde, sondern nach dem Auge zu.

Bei Concav- oder Zerstreuungslinsen sind die Gesetze der sphärischen Abweichung die nämlichen, wie bei den Convexlinsen.

Weit mehr Eintrag, als durch die sphärische Abweichung, wird der Deutlichkeit der Bilder durch die ungleiche Brechbarkeit der im weissen Lichte enthaltenen verschieden farbigen Strahlen gethan, da diese zur Folge hat, dass die Vereinigungsweite auch der Centralstrahlen für das violette und blaue Licht eine merklich kürzere ist, als für das gelbe und rothe Licht. Noch stärker ist diese Verschiedenheit, wegen der grösseren Ablenkung überhaupt, für die Randstrahlen. Die folgende Figur versinnlicht die Wirkung der Farbenzerstreuung durch eine Convexlinse,

Fig. 360.



auf welche die Strahlen eines weit entfernten Punktes parallel mit der Axe einfallen. Auf einem weissen Schirme bei *m n* beobachtet man einen hellen Fleck, gesäumt mit einem rothen Rande, da die rothen Strahlen erst bei *R* zur Vereinigung kommen, bei *r s* sieht man einen hellen Fleck gesäumt mit einem blauvioletten Rande, weil die brechbarsten Strahlen nach ihrer Vereinigung in *V* wieder auseinander gegangen sind. An einer gewissen Stelle zwischen *V* und *R* erhält man das schärfste Bild, aber immer ist der Abweichungskreis gross genug, um der Deutlichkeit des Bildes erheblich zu schaden. In der That waren auch Fernröhren und Mikroskope vor der Entdeckung der Möglichkeit achromatischer Ablenkung (vergl. S. 369) äusserst unvollkommen. Wie man durch Verbindung eines Kronglasprisma mit einem Flintglasprisma von geringerem

brechendem Winkel die farbenfreie Ablenkung eines Strahles bewirken kann, so kann man durch eine Combination einer convexen Kronglaslinse mit einer concaven Flintglaslinse von grösserer Brennweite, wie in Fig. 361, ein System erhalten, welches als Sammellinse wirkt und ein scharfes von Farbenzerstreuung freies Bild giebt. Die Brennweiten der combinirten Linsen müssen sich direct verhalten, wie die zerstreuenden Kräfte, bei Kronglas und Flintglas also wie 389 : 677, oder nahezu wie 23 : 40. Es bleiben freilich, wegen der unvollständigen Proportionalität der Farbenräume noch die secundären Farben (vergl. S. 369) zurück, allein diese wirken nicht störend auf die Deutlichkeit der Bilder.

Fig. 361.



Die Brennweite $\mathfrak{F}$ zweier combinirten Linsen, deren Brennweiten einzeln F und F' sind, berechnet sich nach der Formel:

$$\frac{1}{\mathfrak{F}} = \frac{1}{F} + \frac{1}{F'}$$

worin F' für den Fall einer Concavlinse negativ zu nehmen ist. Eine Kronglaslinse von 23 Centimeter Brennweite durch eine Flintglaslinse, von 40 Centimeter Brennweite achromatisirt, liefert ein System von 54 Centimeter Brennweite. Die Focallänge der Combination ist also mehr als doppelt so gross, als diejenige der Kronglaslinse allein. Dennoch sind die Fernröhren seit Erfindung des Achromatismus bei gleicher Vergrösserung weit kürzer geworden, weil die schärferen Bilder des achromatischen Objectivs stärkere Vergrösserung durch das Augenglas vertragen.

Die obige Formel zeigt auch den Weg, wie man die Brennweite F' eines Concavglases experimentell bestimmen kann. Man braucht nur eine Convexlinse von grösserer Kraft, also von kürzerer Brennweite (F), damit zu verbinden, die Brennweite ($\mathfrak{F}$) des Systems zu messen und die gefundenen Grössen in obige Gleichung einzusetzen.

Es ist bis jetzt nur die Wirkung der Linse auf solche Strahlen betrachtet worden, welche von einem auf der Linsenaxe in grosser Entfernung gelegenen Punkte kommen, also parallel mit der Axe auf die Linse treffen. Rückt bei einer Sammellinse der leuchtende Punkt näher heran, so vermag dieselbe die divergenten Strahlen nicht mehr in der Entfernung der Hauptbrennweite zur Vereinigung zu bringen, das reelle Bild hinter der Linse rückt weiter hinaus. Wenn der Lichtpunkt endlich in die Entfernung der Hauptbrennweite genähert ist, treten die Strahlen parallel, bei noch grösserer Annäherung sogar divergent aus, so dass nun ein virtuelles Bild vor der Linse an die Stelle eines reellen hinter der Linse tritt. Alle diese Verhältnisse werden von der Formel:

$$\frac{1}{f} + \frac{1}{f'} = \frac{1}{F}$$

umfasst, worin f den Abstand des leuchtenden Punktes f' den Abstand des Bildes von der Linse, F deren Hauptbrennweite bedeutet. F ist po-

sitiv für eine Convexlinse, negativ für eine Concavlinse; wenn f positiv genommen wird, so bedeutet ein positives Zeichen von f', dass das Bild auf der entgegengesetzten Seite der Linse liegt, also reell ist, das negative Zeichen, dass es mit dem leuchtenden Punkte auf der nämlichen Seite der Linse liegt und virtuell ist.

Erstes Beispiel: Der leuchtende Punkt liege in der Entfernung der doppelten Hauptbrennweite, so hat man

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{F} - \frac{1}{2F} = \frac{1}{2F},$$

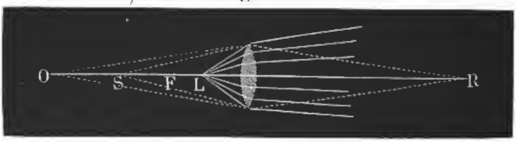
es ist mithin auch $f' = 2F$, das Bild liegt ebensoweit hinter der Linse, als der leuchtende Punkt vor derselben.

Zweites Beispiel: Eine Convexlinse habe eine Hauptbrennweite von 16^{mm}, der leuchtende Punkt befinde sich in dem Abstande von 15^{mm}, so erhält man für den Abstand des Bildes:

$$\frac{1}{f'} = \frac{1}{16} - \frac{1}{15} = \frac{-1}{240},$$

das Bild ist virtuell und liegt im Abstande von 24^{cm} vor der Linse. Dieser Fall ist ähnlich, wie in Fig. 362. F ist der Hauptbrennpunkt, L der leuchtende Punkt, O das virtuelle Bild, wie es z. B. ein hinter der

Fig. 362.



Linse befindliches Auge erblickt. So ist das Verhältniss bei den Loupen und den einfachen Okularen der Mikroskope und Fernröhren. Der leuchtende Gegenstand oder das von einem Objectivglase entworfene reelle Bild liegt immer um Weniges innerhalb der Hauptbrennweite und die Linse bricht die Strahlen so, dass sie einem hinter derselben befindlichen Auge aus der sogenannten deutlichsten Sehweite (vgl. S. 380) zu kommen scheinen.

Drittes Beispiel: Wenn Hohllinsen die Strahlen so brechen sollen, dass sie einem hinter derselben befindlichen Auge aus der deutlichen Sehweite zu kommen scheinen, so müssen sie convergent auf dieselbe fallen, so, dass sie in etwas grösserem Abstande als der Hauptbrennweite hinter der Linse sich schneiden würden, etwa wie dies die Figur 363 versinnlicht. Hier ist sowohl der Abstand f des leuchtenden Punktes, als die Brennweite F negativ. F sei $= - 15^{mm}$, $f = - 16^{mm}$, so erhält man aus:

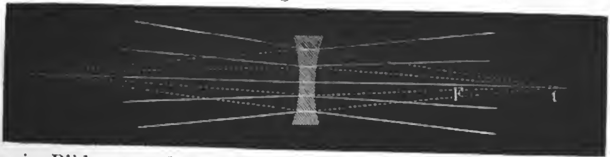
$$\frac{1}{f'} = \frac{-1}{15} + \frac{1}{16}$$

$f' = - 240^{mm}$.

Wenn es sich nicht nur um einen leuchtenden Punkt in der Axe,

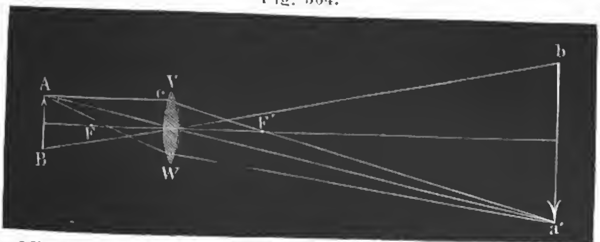
sondern um einen ausgedehnten Gegenstand handelt, von welchem die

Fig. 363.



Linse ein Bild entwerfen soll, wie z. B. von dem in Figur 364 verzeichneten Pfeile AB, so hat man von den ausserhalb der optischen Axe gelegenen Punkten, wie A und B, zunächst Strahlen durch den op-

Fig. 364.



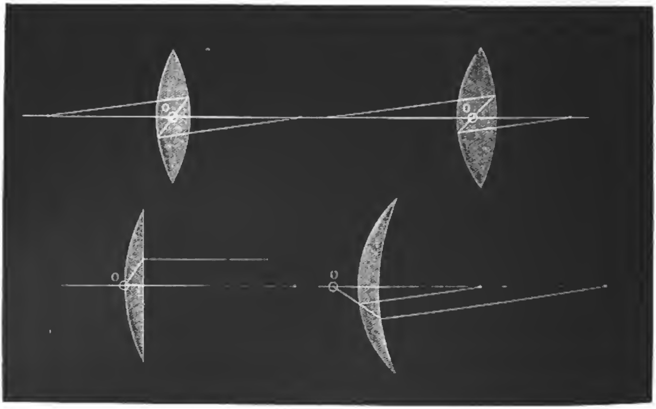
tischen Mittelpunkt der Linse zu ziehen. Auf diesen sogenannten Hauptstrahlen, welche die Linse durchfahren, ohne von derselben abgelenkt zu werden, hat man den Vereinigungspunkt aller von dem betreffenden Punkte des Gegenstandes nach der Linse gelangenden Strahlen zu suchen, und zwar nach derselben Formel (S. 375), nach welcher sich der Ort des Bildes eines Axenpunktes bestimmt.

Den optischen Mittelpunkt einer Linse findet man nach folgender Regel. Man zieht von den beiden Mittelpunkten der sphärischen Flächen, welche die Linse begrenzen, parallele Radien und verbindet die Durchschnittspunkte dieser Radien mit den betreffenden Kugelflächen durch eine Gerade. Der Durchschnittspunkt dieser Geraden mit der optischen Axe der Linse ist der optische Mittelpunkt. Die vier Fälle der Fig. 365 S. 378, worin der Punkt o nach diesen Regeln gesucht ist, zeigen, dass der optische Mittelpunkt einer Biconvexlinse von gleichen Krümmungen in der Mitte der Linsendicke, bei einer Biconvexlinse von ungleichen Krümmungen aber näher an der stärkeren Krümmung, bei einer Planconvexlinse auf dem Scheitel der krummen Oberfläche selbst, bei einer Concavconvexlinse sogar ausserhalb der Linse auf der convexen Seite liegt. — Ganz ähnliche Resultate erhält man für die Hohllinsen.

In dem Falle der Fig. 364 entsteht von dem Gegenstande AB ein reelles Bild ab in umgekehrter Lage und dieses Bild ist um eben so vielmal grösser als der Gegenstand, als sein Abstand von dem optischen Mittelpunkt denjenigen des Gegenstandes übertrifft. Ueberhaupt lassen sich mit Beziehung auf den optischen Mittelpunkt einer Linse alle

Verhältnisse der durch Linsen entworfenen Bilder in folgende einfache Regeln zusammenfassen:

Fig. 365.



1). Die Bilder sind **reell**, wenn sie sich auf der entgegengesetzten Seite der Linse, **virtuell**, wenn sie sich auf derselben Seite befinden, wie der Gegenstand.

2) Alle reellen Bilder sind **umgekehrt**, alle virtuellen **aufrecht**.

3) Die **Grössen** von Bild und Gegenstand verhalten sich wie die respectiven Abstände vom optischen Mittelpunkte der Linse, doch gilt dies nur von den linearen Dimensionen; die Flächen stehen im Verhältnisse des Quadrates der Abstände.

Die Bilder, welche die Objectivgläser der Fernröhren von entfernten Gegenständen entwerfen, sind in demselben Verhältnisse grösser, als die Hauptbrennweite der Objective. Je grösser letztere ist, desto stärker wird demnach ein Fernrohr bei gleich starkem Ocular vergrössern.

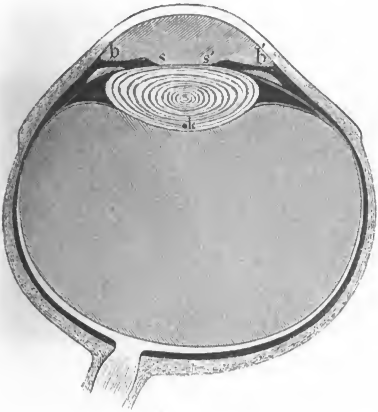
Das Auge, die Loupe, das Mikroskop und das Fernrohr.

Das menschliche Auge ist bezüglich seiner optischen Wirkung eine Sammellinse. Der Horizontaldurchschnitt eines rechten Augapfels in der Figur 366 zeigt die äussere Haut, welche den ganzen Apfel als schützende Decke umschliesst. Dieselbe ist nur in ihrem vorderen Theil, wo sie sich stärker wölbt, durchsichtig und heisst hier Hornhaut.

Hinten, etwas nach der inneren Seite des Augapfels, liegt die Eintrittsstelle des Sehnerven *n*, welcher sich im Inneren zu einer äusserst zarten Schicht, der **Netzhaut**, ausbreitet, dem eigentlich lichtempfindenden Theile des Auges. Zwischen Deckhaut und Netzhaut befindet sich die (in der Figur dunkel schraffirte) gefässreiche und sammet-schwarze Ader-

haut, welche die Ernährung des Auges vermittelt und deren schwarzes Pigment dazu dient, das einmal auf die Netzhaut gefallene Licht zu absorbiren und das falsche Licht, welches durch seitliche Reflexionen im Auge entstehen könnte, zu verhindern. Die Aderhaut setzt sich hinter der Hornhaut in einen ringförmigen undurchsichtigen Schirm *b s*, *b' s'*, die Regenbogenhaut, fort, welche nur durch die kreisförmige Oeffnung *s s'* (die Pupille, das Schwarze im Auge) durchbrochen ist. Der Raum zwischen der Hornhaut und Regenbogenhaut ist mit der wässerigen Feuchtigkeit ausgefüllt, deren Brechungsverhältniss (1,3420) von demjenigen des Wassers (1,33424) wenig verschieden ist. Der hintere Hohlraum des Augapfels enthält eine äusserst klare, gallertartige Masse, die Glasfeuchtigkeit, deren mittlerer Brechungscoefficient = 1,3485. — Eine Wasserkugel vereinigt die von einem entfernten Punkte kommenden Strahlen in dem Abstande des Kugelhalbmessers von ihrer Hinterfläche, die von näheren Lichtpunkten ausgehenden Strahlen haben eine noch grössere Vereinigungsweite. Ein im Wesentlichen sphärischer Augapfel, gefüllt mit Substanzen von der Brechkraft der wässerigen und der Glasfeuchtigkeit, würde daher nicht genügen, um die Bilder auch weit entfernter Gegenstände auf der Netzhaut zu entwerfen, welche die Hinterwand der Kugel auskleidet; und doch ist das genaue Zusammentreffen der Bildpunkte mit der Netzhaut die hauptsächlichste Bedingung deutlichen Sehens.

Fig. 366.

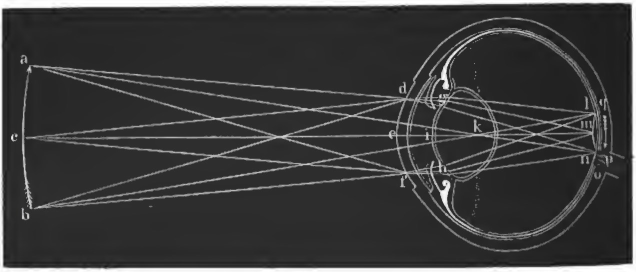


Dieses Zusammentreffen wird beim Auge dadurch bewirkt, dass die Hornhaut mit stärkerer Convexität aus dem Augapfel hervortritt und hinter der Regenbogenhaut die sogenannte Krystalllinse aus etwas stärker brechender Substanz zwischen wässeriger und Glasfeuchtigkeit eingefügt ist. Die eigenthümliche Structur der Linse, welche aus concentrischen Schichten mit nach dem Kerne hin wachsender Brechkraft (äussere Schicht 1,4053, mittlere Schicht 1,4294, Kern 1,4541) besteht, ermöglicht zugleich die Aufhebung der sphärischen Abweichung, da die Randstrahlen, welche von homogenen Linsen zu stark gebrochen werden, im Auge durch Schichten von niedrigerem Brechungsverhältnisse gehen.

Aus den Krümmungen der Hornhaut und der Linse und mit Zugrundelegung der angeführten Brechungsverhältnisse der durchsichtigen

Augenmedien findet man die Lage des optischen Mittelpunktes der Linse nahe an der Hinterfläche der Linse, bei *k*, Fig. 367. Diesen Punkt als gegeben vorausgesetzt, ist es leicht, die Lage des Bildchens, welches das Auge von den äusseren Gegenständen auf der Netzhaut entwirft, zu construiren, wie dies in folgender Figur für den Pfeil *ab* geschehen ist.

Fig. 367.



Der Winkel *akb* = *lkn* heisst der Sehwinkel des betreffenden Objectes, ihm ist die scheinbare Grösse des letzteren proportional. In der halben Entfernung erscheint daher die lineare Ausdehnung eines Körpers doppelt so gross, seine Fläche viermal so gross, überhaupt verhält sich der scheinbare Durchmesser eines Gegenstandes direct proportional seiner absoluten Grösse, umgekehrt proportional der Entfernung, seine scheinbare Flächengrösse umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung.

Wäre das Auge ein starres unverrückbares Linsensystem, so müsste jeder Gegenstand in eine bestimmte Entfernung gerückt werden, damit ein vollkommen scharfes Bild desselben auf der Netzhaut entstehen könnte. Durch Formänderungen und Verschiebungen aber, welche der Sehende unbewusst dem optischen Apparate ertheilt, wenn er seinen Blick in verschiedene Entfernungen richtet, gewinnt das normal gebildete Auge einen Sehraum vom Unendlichen an bis zu dem Abstande von etwa 12 Centimetern. Zwischen diesen Grenzen liegt jedoch eine Stelle, im Mittel etwa in 24 Centimetern Abstand, auf welcher die Gegenstände deutlich gesehen werden, ohne dass das Auge einer besonderen Anstrengung bedarf, es ist dies die m i t t l e r e d e u t l i c h e S e h w e i t e.

Wenn die optische Kraft des Auges zu stark ist, so werden die von entfernten Punkten durch die Pupille dringenden Strahlenkegel wieder in einen Bildpunkt vereinigt, ehe sie die Netzhaut erreicht haben; an dieser angelangt, sind sie bereits wieder auseinander gegangen und bilden kleine Kreischen, sogenannte Abweichungskreise, aus welchen, da die Abweichungskreise benachbarter Punkte sich theilweise decken, ein undeutliches Bild mit verwaschenen Contouren sich zusammensetzt. Reicht das Anpassungsvermögen der Augen nicht aus, um diesen Fehler in unschädliche Schranken einzuschliessen, so müssen diese k u r z s i c h t i g e n Augen zum Sehen auf grössere Entfernung mit C o n c a v gläsern versehen werden,

welche einen Theil der zu grossen optischen Kraft der Augen compensiren. Die innere Grenze des deutlichen Sehraumes ist bei solchen Augen besonders klein, weil sie die Fähigkeit haben, die von sehr nahen Punkten kommenden Lichkegel noch auf der Netzhaut zum Durchschnitt zu bringen.

Augen von zu geringer optischer Kraft sind weitsichtig, sie vermögen die von nahen Punkten ausgehenden Lichtkegel erst in grösserer Entfernung in scharfe Punkte zu concentriren, als die Netzhaut selbst sich befindet; es entstehen daher auf dieser Abweichungskreise der noch nicht vereinigten Strahlenkegel. Durch Convexbrillen wird die optische Kraft solcher Augen so weit erhöht, dass sie auch von nahen Gegenständen scharfe Bilder auf der Netzhaut entwerfen.

Je nach Beleuchtung und Farbe eines Gegenstandes und des Hintergrundes, auf welchen er erscheint, ist der Gesichtswinkel von etwa $1/3$ bis $1/2$ Minute die Grenze, bei welcher der Gegenstand aufhört, als ausgedehnt wahrgenommen zu werden. Wenn ein Object selbst in der kürzesten Entfernung, in welcher noch ein deutliches Sehen möglich ist, einen kleineren Sehwinkel hat, so bedarf es eines Convexglases von kurzer Brennweite, einer Loupe, um ihn sichtbar zu machen. Wie auf S. 376 erörtert wurde, setzt man den Gegenstand in etwas geringeren Abstand als die Hauptbrennweite, damit ein hinter der Loupe befindliches Auge die Strahlen so empfange, als kämen sie aus der deutlichsten Sehweite. Die Grösse, unter welcher der Gegenstand vom optischen Mittelpunkte der Linse aus erscheint, verhält sich umgekehrt wie der Abstand. Dieser Abstand sei x für das Object, w (deutlichste Sehweite) für das Bild, während F die Brennweite der Loupe bedeutet, so ist nach S. 375

$$\frac{1}{x} - \frac{1}{w} = \frac{1}{F},$$

also:

$$x = \frac{w \cdot F}{w + F}.$$

Die Vergrösserung aber ist, da man ohne Loupe den Gegenstand in die deutlichste Sehweite w bringen müsste, $\frac{w}{x} = \frac{w + F}{F}$. Wenn z. B. die deutliche Sehweite einer Person 24^{cm}, die Brennweite einer Loupe aber 5^{mm} ist, so vergrössert dieselbe $\frac{24{,}5}{0{,}5} = 49$mal für die betreffende Person. Diese Berechnung würde freilich nur dann strenge richtig sein, wenn man den optischen Mittelpunkt des Auges in denjenigen der Loupe versetzen könnte. Durch den unvermeidlichen Abstand beider Punkte verliert man an der Vergrösserung. Jedenfalls ist es daher gerathen, die Loupe so dicht als möglich an das Auge zu bringen.

Nach Seite 374 giebt man, der sphärischen Abweichung wegen, der Convexlinse nicht beiderseits gleiche Krümmungen, sondern vertheilt die Krümmung etwa wie an der in Fig. 368 S. 382 abgebildeten Cylinderloupe, deren stärkste Convexität immer dem Auge zugewendet wird.

Auch dadurch kann man bei etwas stärkeren Vergrösserungen die sphärische Abweichung mässigen, dass man anstatt Einer stark convexen, eine Combination aus zwei oder selbst mehren minder convexen Linsen anwendet, wie z. B. an der Fraunhofer'schen Loupe, Fig. 369. Wenn indessen die Vergrösserung so stark, die Brennweite also so kurz werden sollte, dass die Oeffnung der Loupe kleiner als diejenige der Pupille wird, so geht Licht verloren, und zudem ist die Herstellung einer regelmässigen Form bei so kleinen Linsen so schwierig, dass es vortheilhafter ist, die Vergrösserung anstatt durch Addition mehrer Linsen, vielmehr durch Multiplication zu steigern, wie in dem zusammengesetzten Mikroskope.

Fig. 368.

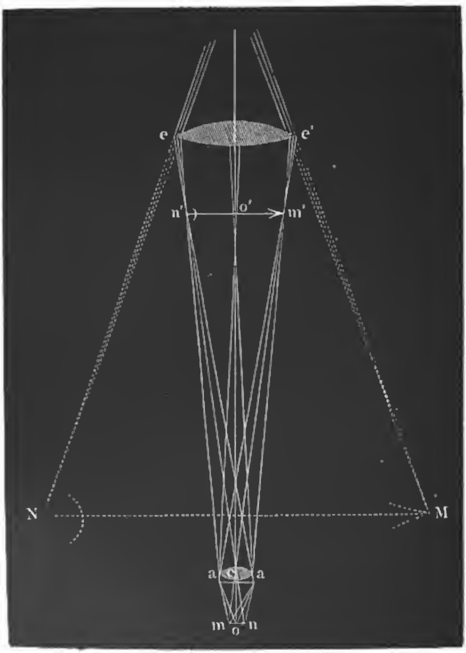


Fig. 369.



Die optische Function des zusammengesetzten Mikroskops wird durch die schematische Figur 370 erläutert.

Fig. 370.



Ein achromatisches **Objectivglas** von kurzer Brennweite aus der Flintglaslinse *aa* und der Kronglaslinse *c* bestehend, entwirft von dem Objecte *mn*, welches in etwas grösserem Abstande als die Hauptbrennweite vom Objectivglase sich befindet, ein umgekehrtes reelles Bild *m′n′*, so vielmal vergrössert, als der Abstand *oc* des Objectes im Abstande *o′c* des Bildes enthalten ist. Eine Loupe wird als Augenglas (Okular) so angebracht, dass das Bild *m′n′* etwas innerhalb ihrer Hauptbrennweite sich befindet und somit dem hinter dem Okulare befindlichen Auge ein abermals vergrössertes virtuelles Bild *MN* in der deutlichen Sehweite erscheint. Die Totalvergrösserung ist gleich dem Producte aus der Vergrösserung des Objectivs und derjenigen des Okulars. Gesetzt das Objectivglas habe 3^{mm} Brennweite, das Object befinde sich in $3{,}06^{mm}$ Abstand, so fällt das Bild, wie die Formel S. 375 ergiebt, in die Entfernung von 150^{mm} und die Objectivvergrösserung V ist $= 49$. Hat nun das Okular 20^{mm} Brennweite und die deutliche Sehweite ist $= 240^{mm}$, so ist die Okularvergrösserung $V' = \frac{260}{20} = 13$. Mithin vergrössert das zusammengesetzte Mikroskop das Object $V . V' = 49 . 13 = 537$mal.

Die **Lichtmenge**, welche von einem Punkte *o* ins Mikroskop gelangt und das Bild *o′* erzeugt, steht im quadratischen Verhältnisse des Winkels *aoa*. Durch die Okularvergrösserung aber wird die Helligkeit des Bildes in gleichem Grade verringert, als dessen Fläche vergrössert gesehen wird, und es ist darum das Bestreben der Künstler, einen möglichst grossen Antheil der Totalvergrösserung durch das Objectiv zu erreichen, um so mehr, als die unvermeidlichen Reste der Abweichungen, welche dem Objectivbilde anhaften, durch das Ocular mit vergrössert werden. Um aber bei gegebener Brennweite des Objectivs dem Bilde durch möglichste Vergrösserung des Winkels *aoa* möglichst viel Licht zu sichern, wird das Objectiv aus mehren dicht über einander gesetzten achromatischen Linsen ausgeführt, da denselben, wegen der schwächeren Krümmung ein grösserer Oeffnungsdurchmesser gegeben werden kann.

Das **Gesichtsfeld** des Mikroskops ist von dem Oeffnungsdurchmesser des Objectivs ganz unabhängig, dagegen dem Winkel *ece′* = *mcn* proportional, unter welchem das Okular, vom optischen Mittelpunkte des Objectivs aus gesehen, erscheint. Dieser Winkel des Gesichtsfeldes umfasst z. B. in der schematischen Figur 370 den linearen Durchmesser *mn*. Bei der einfachen Loupe kann man in der Vergrösserung des Oeffnungsdurchmessers, wegen der sphärischen Abweichung, nicht weit gehen, also auf diese Weise Nichts zur Vergrösserung des Gesichtsfeldes beitragen. Dies wird dagegen durch die **zusammengesetzten Okulare** erreicht, welche in den Figuren 371 u. 372 im Durchschnitt gezeichnet sind, und welche nicht nur am zusammengesetzten Mikroskope, sondern auch am Fernrohre in der erwähnten Beziehung wesentliche Dienste leisten.

In dem ersten dieser Okulare verhalten sich die Brennweite des eigentlichen Augenglases *aa*, der Abstand desselben von dem grösseren, dem sogenannten Collectivglase *cc*, und die Brennweite dieses letzteren stets

Fig. 371.

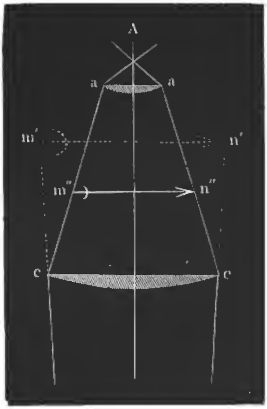
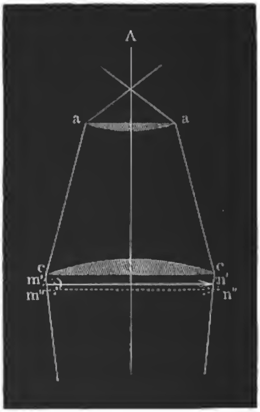


Fig. 372.



wie 3 : 6 : 9. Anstatt dass das Bild des Objectes bei *m'n'* in $^3/_4$ des Abstandes zwischen beiden Gläsern zu Stande kommt, werden die Strahlenbüschel etwas früher in der Mitte zwischen beiden Gläsern bei *m''n''* schon zum Bilde vereinigt und zugleich die Hauptstrahlen so abgelenkt, dass sie sämmtlich durch das Augenglas *aa* gehen und im Augenpunkte *A* sich kreuzen, daher das Auge das ganze vom Collectivglase *cc* aufgenommene Gesichtsfeld überblickt. Das Bild *m''n''* ist freilich gegen *m'n'* im Verhältniss von 3 : 2 verkleinert, so dass es, durch die Loupe von der Brennweite 3 betrachtet, nicht grösser erscheint, als wenn bei Weglassung des Collectivglases das Bild *m'n'* unmittelbar durch eine Loupe von der Brennweite 4,5 betrachtet würde. 4,5 ist daher die Brennweite der dem zusammengesetzten Okulare äquivalenten einfachen Linse, allein das Gesichtsfeld ist, da die Collectivlinse die doppelte Brennweite 9 und demgemäss auch den doppelten Oeffnungsdurchmesser hat, geradezu von doppeltem Durchmesser, als bei Anwendung eines einfachen Okulars. Zugleich gelingt es, bei den angeführten Brennweiten und Abständen die chromatische Abweichung, welche durch die Brechung im Collectivglase entsteht, durch die sphärische Abweichung der Augenlinse zu compensiren, daher der Name achromatisches Okular.

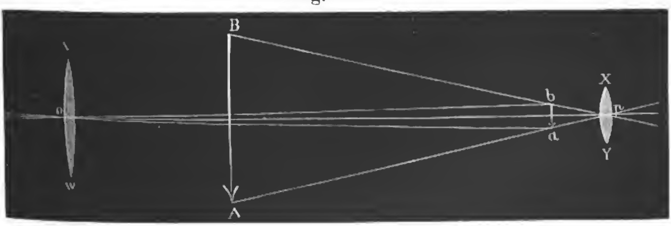
Bei dem Ramsden'schen Okular hat man es aus Gründen, welche bei der Beschreibung des Fernrohres angegeben werden, vorgezogen, das Bild des Objectes erst wirklich zu Stande kommen zu lassen, ehe man die Strahlenbüschel durch ein Collectivglas nach einem Augen-

glase von kürzerer Brennweite hinlenkt. Die geringere Divergenz, welche die Strahlen der einzelnen Lichtkegel bei dieser Ablenkung annehmen, verursacht, dass das Bild *m'n'* scheinbar nach *m'' n''*, in einen im Verhältniss von 0,9 : 1 vergrösserten Abstand vom Collectivglase, fällt. Bis nach *m'' n''* muss die Brennweite des eigentlichen Augenglases *aa* reichen und die Verhältnisse 5 : 4 : 9 der Brennweite des Augenglases, seines Abstandes vom Collectivglase, und der Brennweite dieses letzteren, entsprechen zwar auch hier einer äquivalenten einfachen Linse von 4,5 Brennweite mit beinahe verdoppeltem Gesichtsfelde, allein diese Verhältnisse sind der Achromatisirung der durch das Collectivglas gebrochenen Strahlen so ungünstig, dass den Linsen durch Abblenden der schädlichen Randstrahlen doch wieder ein Theil des nützlichen Gesichtsfeldes entzogen werden muss. — Durch Zufügen eines Flintglases zur Linse *aa*, welches die vollständige Achromatisirung bewirkt, ist indessen das Ramsden Okular neuerdings noch zu grösserer Vollendung gebracht worden, als selbst das achromatische Okular.

Wenn ein Gegenstand an sich grosse Dimensionen hat, aber wegen zu grosser Entfernung unter so geringem Gesichtswinkel erscheint, dass er nicht mehr in gewünschter Deutlichkeit gesehen werden kann, bedient man sich zu seiner Beobachtung des Fernrohres.

Jedes Fernrohr besitzt ein aus Kronglas und Flintglas combinirtes achromatisches Objectiv, bestimmt, in seiner Hauptbrennweite ein scharfes Bild der entfernten Gegenstände zu entwerfen. Vom optischen Mittelpunkte des Objectivglases aus betrachtet würden Gegenstand und Bild genau unter gleicher Grösse erscheinen. Bei dem astronomischen Fernrohr, dessen Princip sich durch die folgende schematische Figur erläutert, betrachtet man das von dem Objectivglase *VW* entworfene Bild *a b* mittelst der Loupe *X Y*, welche, wenn nicht genau, doch sehr

Fig. 373.



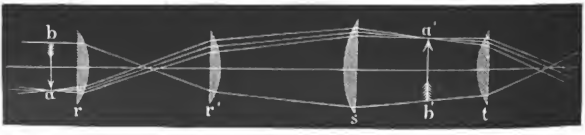
nahe in den Abstand ihrer Hauptbrennweite von jenem Bilde geschoben wird. Es muss demnach, wenn man das Auge sich im optischen Mittelpunkte des Okulars denkt, das astronomische Fernrohr so oftmal linear vergrössern, als die Brennweite des Okulars (oder im Falle der Anwendung eines zusammengesetzten Okulars, der äquivalenten einfachen Linse) in der Brennweite des Objectivs enthalten ist.

Helligkeit des Bildes und Grösse des Gesichtsfeldes bestimmen sich bei dem astronomischen Fernrohre nach denselben Bedingungen, wie bei dem zusammengesetzten Mikroskope.

Jeder Punkt des Okulars, mit dem optischen Mittelpunkte des Objectivs verbunden, bestimmt eine andere Sehrichtung im Fernrohre. Wenn mit demselben Messungen gemacht werden sollen, bei welchen es auf eine bestimmte unveränderliche Sehrichtung ankommt, wird eine solche durch ein sogenanntes Fadenkreuz im Fernrohre festgelegt. Dasselbe besteht gewöhnlich aus zwei über einen Ring gezogenen unter einem rechten Winkel sich kreuzenden Spinnefäden oder einfachen Coconfäden; es muss genau in der Ebene des Bildes angebracht sein, welches das Objectivglas im Fernrohre entwirft. So lange das Fadenkreuz noch am Bilde hin- und herwankt, wenn man das Auge vor dem Okular verschiebt, ist jene Bedingung nicht in aller Strenge erfüllt und beim Beobachten der Fehler der Parallaxe (vergl. S. 282) möglich. Der Ring, welcher das Fadenkreuz trägt, muss dann im Rohre noch verschoben werden, bis Bild und Faden vollkommen aneinander zu haften scheinen. Der Durchschnittspunkt der Fäden mit dem optischen Mittelpunkte des Objectivglases verbunden bestimmt die Sehaxe des Fernrohres. Wenn man an einem Fernrohre die Stärke des Okulars, nicht aber zugleich die Sehaxe wechseln will, so kann man sich unter den zusammengesetzten Okularen nur des Ramsden'schen bedienen, da bei dem achromatischen Okular der Faden zwischen der Collectivlinse und der eigentlichen Augenlinse sich befinden müsste.

Wenn, wie z. B. bei Skalenablesungen mittelst des Fernrohres, die umgekehrte Lage des Bildes unbequem ist, bedarf es noch der Einschaltung einer Convex-Linse, welche das verkehrte Bild nochmals umkehrt. Es entsteht so das sogenannte Erdfernrohr. Um die Abweichungen möglichst klein zu machen, kann man den Dienst des Umkehrens auch durch zwei weniger convexe Linsen verrichten lassen, wie dies in dem folgenden terrestrischen Okular von Fraunhofer der Fall ist, Fig. 374, in welchem ausser diesen umkehrenden Linsen r und r' noch das aus

Fig. 374.



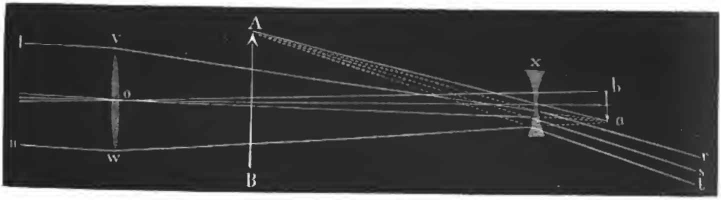
der Collectivlinse s und der Augenlinse t bestehende achromatische Okular angebracht ist.

Durch den terrestrischen Einsatz wird das astronomische Fernrohr, dessen Länge sonst der Summe der Brennweiten von Objectiv und Okular gleich ist, noch um den Abstand des umgekehrten Bildes von dem

aufrechten verlängert. Doch nehmen die Ablesungsfernröhren dadurch keine unbequeme Länge an, weil bei ihnen nicht leicht eine mehr als 10 bis 12malige Vergrösserung erfordert wird und man darum mit einem Objectiv von ziemlich kurzer Brennweite schon ausreicht.

Man kann sich übrigens zu den gewöhnlichen Skalen-Ablesungen auch des holländischen oder Galilei'schen Fernrohres bedienen, dessen Construction sich durch die folgende schematische Figur 375 erläutert. Das umgekehrte Bild des Objectes würde bei *ab* zu Stande

Fig. 375.



kommen. Ehe jedoch die Strahlenkegel zu den Bildpunkten zusammengegangen sind, werden sie von der Concavlinse *x* aufgenommen, divergent gemacht und so abgelenkt, dass z. B. der von dem oberen Punkte des Objectes kommende und nach der Brechung durch das Objectivglas nach dem unteren Punkte *a* des Bildes convergirende Strahlenkegel nunmehr von dem oberen Punkte *A* des in die deutlichste Sehweite gerückten virtuellen Bildes *AB* zu kommen scheint. Die Brechung durch das Concavglas kommt auf den S. 376 behandelten Fall zurück. Das Bild ist ein aufrechtes, die Länge des Fernrohres ist nahezu dem Unterschiede der Brennweiten von Objectiv und Okular gleich; und aus einer ähnlichen Betrachtung, wie beim astronomischen Fernrohre, ergiebt sich leicht, dass auch das holländische Fernrohr so oftmal vergrössert, als die Brennweite des Okulars in der Brennweite des Objectivs enthalten ist.

Ein Fadenkreuz lässt sich im holländischen Fernrohre nicht anbringen, da in demselben kein reelles Bild zu Stande kommt.

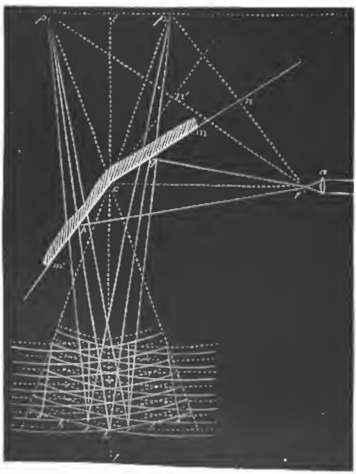
Um die vergrössernde Kraft eines Fernrohres annäherungsweise experimentell zu bestimmen, kann man sich einer Reihe gleichabständiger Striche bedienen, welche schwarz auf weissem Grunde stark genug aufgetragen sind, dass man sie aus grösserer Entfernung noch mit unbewaffnetem Auge getrennt unterscheidet. Indem man mit dem einen Auge durch das Fernrohr, mit dem anderen direct nach jenen Strichen sieht, kann man abzählen, wiviel der direct gesehenen Intervalle sich mit einer gewissen Anzahl der vergrössert gesehenen decken. Der Quotient dieser Zahlen giebt die Vergrösserung für die gewählte Entfernung. Anstatt der Striche können auch die Stäbe eines Gitters, einer Lattenwand, oder die Reihen eines Ziegeldaches dienen.

Das Licht als Wellenbewegung.

Man hatte sich zwar, nach Newton's Vorgang, die Fortpflanzung des Lichtes früher in einer Translationsbewegung sehr feiner Theilchen bestehend gedacht, welche von den Lichtquellen ausfahren sollten, ähnlich wie die Geschützkugel aus dem Rohre des Geschützes, und dies mit einer Geschwindigkeit von 41500 Meilen. Allein die eigenthümlichen Erscheinungen an der Kreuzungsstelle solcher Lichtstrahlen, welche, von der nämlichen Quelle gleichzeitig ausgegangen, sich nach Durchlaufung verschieden langer Wege wieder treffen, haben jede andere Annahme, als die einer oscillatorischen Bewegung, welche sich in einem im Vergleich mit allen wägbaren Stoffen äusserst dünnen und elastischen Mittel verbreitet, zur Erklärung der Lichterscheinungen ausgeschlossen. Die vollständige Analogie zwischen der wärmenden und leuchtenden Strahlung, verbunden mit dem Satze der Aequivalenz zwischen mechanischer Kraft und Wärme, haben der sogenannten Wellentheorie des Lichtes eine noch allgemeinere Bedeutung und grössere Tragweite gegeben. Von dem Standpunkte dieser Theorie erscheint es minder räthselhaft, dass die Lichtstrahlen, welche auf die Aggregatzustände der Körper keinen Einfluss äussern, doch ähnlich der Wärme chemische Verbindungen einzuleiten und zu lösen vermögen.

Interferenz. — Gesetzt, von dem Lichtpunkte *f*, Fig. 376, in welchem Sonnenlicht durch eine Linse concentrirt worden, gelangen Strahlen nach den beiden Spiegeln *mc* und *m'c*, welche einen sehr stumpfen Winkel mit einander bilden, so werden sie von denselben so zurückgeworfen (vergl. S. 347), als kämen sie von den Punkten *p* und *p'*. Betrachtet man die Stelle, an welcher die zurückgeworfenen Strahlenbüschel sich kreuzen, mit einer Loupe, so beobachtet man eine mittlere helle Linie, beiderseits eingefasst von dunkeln Fransen, auf welche wieder helle folgen, u. s. f.; alle diese Linien parallel der Kante, in welcher die beiden Spiegel zusammenstossen. Das Auftre-

Fig. 376.

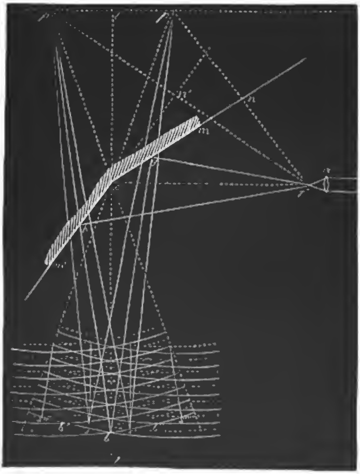


ten dunkler Räume an einer Stelle, an welcher zwei Lichtstrahlen zusammentreffen, lässt keine andere Erklärung zu, als aus der gegenseitigen Aufhebung zweier entgegengesetzten Schwingungsbewegungen. Wenn sich das Licht durch Wellenbewegung in einem elastischen Mittel fortpflanzt, müssen von der Quelle aus positive und negative Schwingungen oder Wellentheile einander folgen, wie aus einem Erregungsmittelpunkte von Wasserwellen abwechselnd Wellenberge und Wellenthäler ausgehen. Wenn an zwei Punkten einer ruhenden Wasserfläche gleich starke Wellen erregt werden und die von hier ausgehenden kreisförmigen Wellenzüge sich durchkreuzen, so wird an gewissen Punkten aus dem Zusammentreffen zweier Wellenberge oder zweier Wellenthäler eine Bewegung von doppelter Stärke, an anderen Punkten aus der Begegnung eines Wellenthales mit einem Wellenberge vollständige Aufhebung der Bewegung hervorgehen. In Fig. 376 stellen die von den Mittelpunkten p und p' aus gezogenen Kreislinien die an den Spiegeln mc und $m'c$ reflectirten Lichtwellen vor, die ausgezogenen Bogen mögen die positiven, die punktirten Bogen die negativen Wellentheile darstellen. Auf der centralen Linie cb, deren sämmtliche Punkte gleich weit von den scheinbaren Lichtquellen p und p' abstehen, treffen immer gleich gerichtete Schwingungen zusammen; durch eine Loupe, welche in einigem Abstande von der Kreuzungsstelle der beiden reflectirten Lichtbüschel, etwa bei l', aufgestellt ist, wird man daher bei b eine centrale Franse von der doppelten Helligkeit wahrnehmen. In den Punkten s und s' zu beiden Seiten der centralen Franse trifft zu jeder Zeit eine positive Oscillation mit einer negativen zusammen, beide heben sich auf und damit verschwindet auch die Lichtwirkung, zwei dunkle Fransen säumen daher die mittlere helle Linie. In der Figur sind die hinter einander liegenden Punkte, welche derselben Bedingung genügen, wie die Punkte s und s', nämlich, dass der Unterschied ihres Abstandes von den scheinbaren Wellenmittelpunkten p und p' der halben Länge einer Lichtwelle gleichkommt, durch eine ausgezogene Linie verbunden. Die Punkte rechts und links davon, wie b' und b'', und die mit ihnen durch eine punktirte Linie verbundenen genügen der Bedingung, dass der Unterschied ihrer Abstände von p und p' einer ganzen Lichtwelle gleichkommt. Dies ist aber bezüglich des Lichteffectes gleichbedeutend damit, dass gar kein Gangunterschied stattfindet; an diesen Stellen sind daher wieder helle Linien zu sehen. Alle Punkte der ausgezogenen Linien, welche in s'' und s''' endigen, stehen von dem einen Wellenmittelpunkt um anderthalb Lichtwellen weiter ab, als von dem anderen.

Wenn der Winkel der beiden Spiegel und der Abstand fc der Lichtquelle von derselben mit grosser Genauigkeit gemessen worden ist, so ergiebt sich ebenso genau die Lage der Punkte p und p'. Ist dann noch etwa der Punkt b' oder b'' durch mikrometrische Messung bestimmt, so hat man im Unterschiede der Abstände $pb' - p'b'$ oder $p'b'' - pb''$ die Länge einer Lichtwelle. Wendet man homogenes rothes

Licht an, so fallen unter übrigens ganz gleichen Umständen die Fransen weiter auseinander, als in homogenem, gelbem, grünem oder noch brechbarerem Lichte. In violettem Lichte sind die Fransen am schmalsten; nicht viel mehr als halb so breit, als in rothem Lichte. Entsprechend findet man auch die Wegunterschiede $p\,b' - p'\,b'$ oder $p'\,b'' - p\,b''$ für das brechbarere Licht kürzer. Daraus folgt, dass die Wellen des rothen Lichtes länger sind, als die des gelben, grünen u. s. f., dass diejenigen des äussersten violetten Lichtes fast nur halb so lang sind, als diejenigen der letzten rothen Strahlen. — Geht von der Lichtquelle f weisses Licht aus, so werden die Fransen, wegen ihrer ungleichen Breite für die verschiedenen im weissen Lichte enthaltenen Farben, nicht rein weiss erscheinen können. Die mittlere Franse hat beiderseits einen rothen Saum, die ersten hellen Fransen zur Seite sind nach der Mitte hin blau, nach Aussen roth gesäumt. Diese Dispersion tritt um so deutlicher hervor, je weniger der Winkel der beiden Spiegel sich von zwei Rechten unterscheidet, je näher daher die Spiegelbilder p und p' der Lichtquelle zusammenrücken und je breiter, in Folge hiervon, die Fransen werden.

Fig. 377.

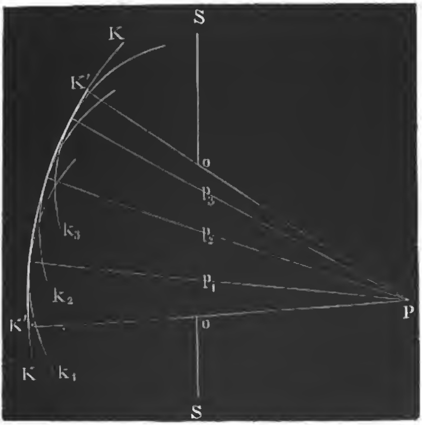


Die beschriebenen, sowie überhaupt alle Phänomene, bei welchen Verstärkung und Aufhebung des Lichtes durch das Zusammenwirken zweier oder mehrer Wellensysteme entsteht, haben den Namen Interferenzerscheinungen erhalten.

Wenn von einem leuchtenden Punkte P, Fig. 378, Licht durch die Oeffnung $o\,o$ eines undurchsichtigen Schirmes $S\,S$ geht, so werden durch die Wellenbewegung zunächst die in dieser Oeffnung gelegenen Aethermoleküle erschüttert und diese wie z. B. p_1, p_2, p_3, können wieder als neue Wellenmittelpunkte angesehen werden, von welchen aus sich die Bewegung weiter verbreitet. Die von einem einzelnen Molekül ausgehende Bewegung ist an sich zu schwach, um wahrgenommen zu werden, es bedarf zu einem merklichen Lichteffecte an einer Stelle, dass die von einer grossen Summe von Aethertheilchen ausgegangenen Bewegungen daselbst in gleicher Schwingungsphase, also z. B. alle mit ihren positiven oder alle mit ihren negativen Wellentheilen zusammentreffen. Für die von den Punkten p_1, p_2, p_3 fortgepflanzten Einzelbewegungen oder Elemen-

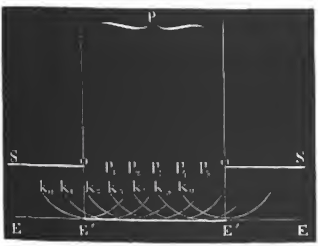
tarwellen, welche sich in den Kreisen k_1, k_2, k_3 darstellen, ist dies nur in denjenigen Theilen der Fall, welche in den um den Mittelpunkt *P* beschriebenen Wellenbogen *K' K'* fallen, weil dessen Punkte alle gleich weit von dem Ursprunge der Wellen abstehen und von der gleichartigen Bewegung also in der nämlichen Zeit erreicht werden. *K' K'* ist ein Durchschnitt durch die resultirende kugelförmige Lichtwelle; Pp_1, Pp_2, Pp_3, welche auf der Wellenfläche senkrecht stehen, sind Strahlen. Seitwärts von den bei *o* streifenden Grenzstrahlen nach *K*, *K* hin kann, wenn die Oeffnung im Schirme nicht sehr eng ist, kein wirksames Licht sich fortpflanzen, weil die von p_1, p_2, p_3 . . . ausgehenden Einzelwellen keinen nach jenen Richtungen hin liegenden Ort im Zusammenklang erreichen. Es erklärt sich hiernach, warum das Licht sich in gerader Linie fortpflanzt.

Fig. 378.



Wenn der leuchtende Punkt *P* sehr weit entfernt, z. B. ein Punkt der Sonne ist, so sind die Strahlen, wie in Fig. 379, als parallel anzusehen, sie stehen sämmtlich rechtwinkelig auf der ebenen Lichtwelle *E' E'*. Parallele Strahlen und ebene Wellen bedingen einander nothwendig.

Fig. 379.



Wenn indessen eine Oeffnung, durch welche das Licht dringt, eng genug ist, so kann man auch noch zur Seite innerhalb der durch gerade Linien bestimmten sogenannten geometrischen Schattengrenze des undurchsichtigen Schirmes Licht wahrnehmen. Alle derartige Erscheinungen, bei welchen das an den Kanten undurchsichtiger Körper vorübergehende Licht an denselben im Winkel umbiegt und mehr oder weniger in den geometrischen Schatten eingreift, werden mit dem Namen **Beugung des Lichtes** bezeichnet. Sie erklären sich aus dem Zusammenwirken der Elementarwellen, welche von den in der schmalen Oeffnung oder an den Rändern der undurchsichtigen Schirme befindlichen Aethertheilchen ausgehen.

Parallelstrahlen, welche rechtwinkelig auf die Oeffnung *CD* fallen, Fig. 380, gehen ungehindert durch; so dass sich jenseits eine ebene Welle *mn*, auf welcher alle Aethertheilchen in gleicher Phase schwingen, fortpflanzt; werden die dieser Wellebene angehörigen Parallelstrahlen im Brennraume eines Objectivglases oder auf der Netzhaut des Beobachters vereinigt, so summirt sich die Vibrationsintensität aller Elementarstrahlen auf der Vereinigungsstelle. Von den in der Oeffnung *CD* befindlichen Aethertheilchen, welche durch die einerseits ankommende Welle in

Fig. 380.

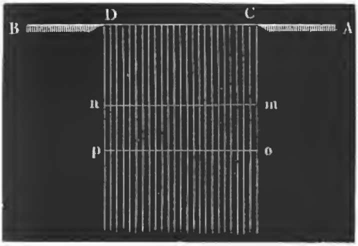
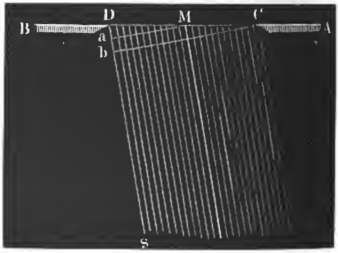


Fig. 381.



Schwingung versetzt werden, gehen aber auch in jeder anderen Richtung, als in derjenigen rechtwinkelig zum Schirme, Bewegungen aus, und ihre endliche Wirkung hängt nur davon ab, in welcher Weise sich die in jeder einzelnen Richtung fortgepflanzten Parallelstrahlen bei ihrer Vereinigung im Brennraume eines Objectivs oder auf der Netzhaut gegenseitig verstärken oder schwächen. Denkt man sich zunächst, dass nur homogenes rothes Licht auf den Schirm falle, und betrachtet man Strahlen, welche unter solcher Neigung gegen den Schirm fortgehen, Fig. 381, dass der Gangunterschied *Db* der beiden an *D* und *C* vorübergehenden Randstrahlen einer ganzen Wellenlänge des rothen Lichtes gleich ist, so ist der Gangunterschied des Randstrahles *D* und des Mittelstrahles *M* gleich einer halben Wellenlänge; derselbe Gangunterschied besteht aber zwischen den auf *D* und *M* nach der Rechten hin zunächst folgenden Strahlen u. s. f. bis zu den Strahlen *M* und *C*, deren Phase ebenfalls um eine halbe Oscillation differirt. An der Stelle, wo diese ganze Strahlenmenge zur Vereinigung gebracht wird, muss die Wirkung der einen Hälfte gegen diejenige der anderen sich völlig aufheben. Die Neigung α gegen die Normale zur Schirmfläche, unter welcher diese vollständige Aufhebung eintritt, bestimmt sich durch die Gleichung

$$b \,.\, \sin\alpha = \lambda,$$

worin $b = CD$ die Breite der Oeffnung, $\lambda = Db$ eine Wellenlänge des rothen Lichtes bezeichnet.

Unter einer Neigung, unter welcher der Gangunterschied der Randstrahlen *D* und *C*, Fig. 382, gleich drei halben Wellenlängen wird, kann

eine so vollständige Aufhebung nicht eintreten. Es findet zwar zwischen dem ersten und zweiten Drittel der ganzen Strahlenmasse ein vollkommener Gegensatz statt, weil je zwei ihrer Lage nach sich entsprechende Strahlen einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge haben; die Wirkung des letzten Drittels aber bleibt übrig und dasselbe gilt für Strahlen, welche unter dem gleichen Winkel nach der anderen Seite geneigt sind. Die beiden ersten seitlichen Beugungsbilder, welche von dem mittleren hellen Bilde der Spalte durch dunkle Streifen getrennt sind,

Fig. 382.

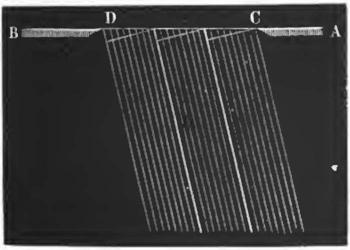
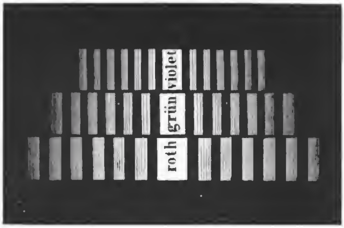


Fig. 383.



haben mithin Licht von nur $^1/_3$ der Vibrationsstärke, und dies entpricht, da die Lichtstärken sich wie die Quadrate der Vibrationsweiten verhalten, $^1/_9$ der Helligkeit des centralen Bildes, oder der direct durch die Spalte gehenden Welle. — Unter einer Neigung, bei welcher die Randstrahlen einen Gangunterschied von vier halben oder zwei ganzen Wellenlängen haben, wird je ein Viertel der Strahlenmasse zum folgenden Viertel sich in vollkommenem Gegensatze befinden und somit wieder vollständige Aufhebung stattfinden. Es wechseln somit nach beiden Seiten hin helle und dunkle Streifen, die ersteren aber von immer mehr abnehmender Lichtstärke, etwa so wie in Fig. 383.

Bei Anwendung von brechbarerem Lichte, etwa von Grün oder Violett, ist die Erscheinung ähnlich, aber die Beugungsbilder rücken dichter zusammen, da die Neigungswinkel α für die Maxima der Lichtstärke sich durch die Gleichung

$$\sin \alpha = \frac{2n + 1}{2} \cdot \frac{\lambda}{b},$$

worin n eine beliebige Zahl bedeutet, berechnen, also die Sinusse der Neigungswinkel sich wie die Wellenlängen verhalten. Bedient man sich weissen Lichtes, so decken sich die verschiedenen Beugungsbilder nur theilweise. In der Mitte beobachtet man ein weisses Bild, beiderseits mit gelbrothem Rande, in den ersten seitlichen Beugungsstreifen liegt Violett und Blau dem centralen Streifen zunächst, Gelb, Orange und Roth weiter nach Aussen.

Je enger die Spalte, je kleiner also der Werth von b in der Glei-

chung $sin\ \alpha = \frac{2n+1}{2} \cdot \frac{\lambda}{b}$, desto weiter rücken die Beugungsbilder auseinander, desto homogener treten ferner, bei Anwendung weissen Lichtes, die Farben in den dem centralen Bilde zunächst gelegenen Beugungsbildern auseinander. Wenn die Breite der Spalte nur einen kleinen Bruchtheil eines Millimeters beträgt, wo man aber, der genügenden Lichtstärke wegen, mehre gleichabständige Spalten nebeneinander, oder ein sogenanntes Gitter, anwenden muss, fallen die Beugungsspectra homogen genug aus, um die stärkeren von den Fraunhofer'schen Linien deutlich sichtbar werden zu lassen. Nennt man die Breite einer Spalte sammt dem undurchsichtigen Zwischenraume, welcher sie von der nächsten Spalte trennt b, die irgend einer der Fraunhofer'schen Linien entsprechende Wellenlänge λ, so wird diese Linie im ersten seitlichen Beugungsbilde unter einer Neigung α gegen die Normale sichtbar, welche durch die Gleichung

$$sin\ \alpha = \frac{\lambda}{b}$$

bestimmt ist. Wenn das Gitter mittelst einer Theilmaschine auf Glas geritzt ist, so kennt man die Grösse von b genau; misst man ausserdem die den verschiedenen Linien entsprechenden Werthe von α, so ergeben sich hieraus die diesen Linien entsprechenden Wellenlängen in der Luft mit grosser Genauigkeit.

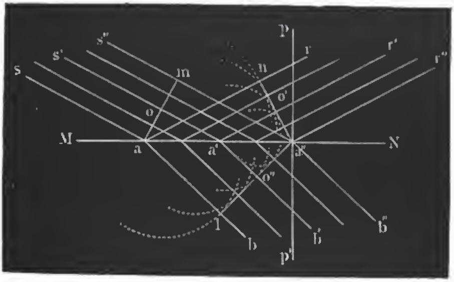
Die Farben, welche man wahrnimmt, wenn man durch ein Stück Mousselin, durch die Fahne einer Vogelfeder, durch ein mit Staub bestreutes Glas, nach einem Lichtpunkte sieht, die sogenannten kleinen Höfe um Sonne oder Mond bei dünnem Wolkenschleier, sind Beugungserscheinungen. Auf ihrer Oberfläche fein geritzte Körper, wie z. B. Perlmutter, zeigen im reflectirten Lichte ähnliche Beugungsfarben, wie die Gitter im durchfallenden Lichte.

Wie S. 343 angegeben wurde, haben directe Messungen der Geschwindigkeit des Lichtes in der Luft und im Wasser gezeigt, dass dieselbe in der letzteren Substanz geringer ist, als in ersterer. Dass das Licht sich in stärker brechenden Mitteln mit geringerer Geschwindigkeit fortpflanzt, ergiebt sich auch aus der Verschiebung der Interferenzstreifen, welche eintritt, wenn man bei dem oben S. 389 beschriebenen Interferenzversuche in den Weg eines der nach der Reflexion sich kreuzenden Lichtbüschel ein sehr dünnes Spaltungsblättchen von Glimmer, oder ein äusserst feines Glasblättchen, wie man sie durch rasches Aufblasen einer erweichten Glasmasse erhält, einschiebt. Die mittlere hellste Interferenzfranse entsteht an der Stelle, welche von den beiden von f ausgegangenen Wellen in der nämlichen Zeit erreicht wird. Verzögert demnach ein Blättchen aus stärker brechender Substanz den Fortgang des Lichtes, so muss die Verschiebung der Fransen nach der Seite desjenigen Lichtbüschels hin stattfinden, welches das Blättchen durchdrang, und so ist es in der That.

Nach diesen Erfahrungen ist es leicht, die Gesetze der Zurückwer-

fung, der Brechung und Farbenzerstreuung des Lichtes aus der Annahme von Wellenbewegung abzuleiten. *M N*, Fig. 384, sei die Grenzfläche

Fig. 384.



zweier durchsichtiger Körper von verschiedener Brechkraft, *sa*, *s′a′*, *s″a″* seien Elementarstrahlen eines auf diese Grenzfläche auffallenden Bündels paralleler Strahlen, *a o m* sei die zu diesem Strahlenbündel gehörige ebene Welle, so ist jeder der Punkte *a*, *a′*, *a″*, welche die Wellebene in verschiedenen Zeiten erreicht, als der Mittelpunkt neuer Wellen zu betrachten, welche sich in dem ersten Mittel mit gleicher Geschwindigkeit verbreiten, wie die ursprüngliche Welle, während sie in dem zweiten, stärker brechenden Mittel mit geringerer Geschwindigkeit fortgehen. Bis der Punkt *m* der einfallenden Welle nach *a″* gelangt ist, hat sich von *a* aus eine Elementarwelle von dem Halbmesser $an = ma''$, von *a′* aus eine Elementarwelle von dem Halbmesser $a'o' = ma'' - oa'$ ausgebreitet und rechtwinkelig auf die resultirende ebene Welle, welche die sämmtlichen von *a*, *a′*,... ausgegangenen Elementarwellen berührt, pflanzen sich die zurückgeworfenen Strahlen fort. Da das rechtwinkelige Dreieck *aa″n* dem Dreieck *aa″m* congruent ist, so folgt, dass die zurückgeworfenen Strahlen mit der reflectirenden Fläche *MN* denselben Winkel bilden, wie das einfallende Strahlenbündel.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im zweiten Mittel betrage beispielsweise nur $^3/_4$ von derjenigen im ersten, so wird $al = {}^3/_4\, an$, $a'o'' = {}^3/_4\, a'o'$ sein. Die ebene Welle *a″o″l*, welche die zu diesen Halbmessern gehörigen Elementarwellen berührt oder auch die zu dieser Welle rechtwinkeligen gebrochenen Strahlen *ab*, *a′b′*, *a″b″* bilden mit der Trennungsfläche *MN* nicht denselben Winkel, wie die einfallende Welle oder die einfallenden Strahlen. Zieht man das Loth *pp′*, so ist der Einfallwinkel *ma″p* dem Winkel *maa″* und der Brechungswinkel *b″a″p′* dem Winkel *aa″l* gleich. Nimmt man *aa″* zur Einheit, so ist *a″m* dem Sinus des Einfallwinkels, *al* dem Sinus des Brechungswinkels gleich. Die Sinusse von Einfall- und Brechungswinkel verhalten sich daher, wie die Geschwindigkeiten des Lichtes in den beiden aneinandergrenzenden Mitteln. Es ist hiernach

von selbst klar, dass bei verschiedenen Einfallwinkeln jenes Verhältniss der Sinusse, d. h. das **Brechungsverhältniss**, das nämliche bleiben muss, wenn das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ein unveränderliches ist; und dies ist der Fall bei allen sogenannten **isotropen** Mitteln, d. h. bei allen denen, bei welchen die Elasticität des Aethers in der Umgebung eines Moleküls nach allen Richtungen hin die nämliche ist. Bei den krystallisirten Körpern, mit Ausnahme der regulären Krystalle, werden die Erscheinungen der Brechung verwickelter, eben weil die Elasticität des Aethers bei diesen Körpern nach verschiedenen Richtungen eine ungleiche ist.

Die Schwingungsdauer einer Aethermasse bestimmt die Farbe des Lichtes. Wenn daher ein homogener Strahl beim Uebertritt in ein anderes Mittel seine Fortpflanzungsgeschwindigkeit ändert, ohne seine Farbe, also ohne seine Oscillationsdauer zu ändern, so muss die Länge der Welle sich vergrössern oder verkleinern. Die Wellenlängen müssen sich umgekehrt verhalten, wie die Brechungscoëfficienten; da diese das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ausdrücken.

Die folgende Uebersicht enthält die Wellenlängen, welche den **Fraunhofer**'schen Linien entsprechen, zunächst so wie sie aus den Beobachtungen am Gitterspectrum gefunden wurden, also für die Fortpflanzung des Lichtes in der Luft; sodann beispielsweise die Wellenlängen im Flintglase, welche durch Division der vorigen Werthe durch die Brechungscoëfficienten der entsprechenden Strahlen im Flintglase berechnet wurden. Endlich sind noch die den verschiedenen Farbenstrahlen entsprechenden Oscillationsmengen in einer Secunde zugefügt; und zwar sind diese gefunden, indem mit der Wellenlänge des Strahles in den Weg dividirt wurde, welchen das Licht in einer Secunde zurücklegt, in den Weg also (da eine geographische Meile = 7420,7 Meter) von

$$41518 \,.\, 7420{,}7 \,.\, 1000 = 308093 \text{ Millionen Millimeter.}$$

Strahlen.	Wellenlängen in der Luft.	Oscillationen in 1 Secunde.	Brechungs-coëfficienten des Flintglases.	Wellenlängen im Flintglase.
B	0,000688mm	448 Billion.	1,627749	0,000423mm
C	0,000656	469 „	1,629681	0,000403
D	0,000589	523 „	1,635036	0,000360
E	0,000526	585 „	1,642024	0,000320
F	0,000484	616 „	1,648260	0,000294
G	0,000429	718 „	1,660285	0,000258
H	0,000393	784 „	1,671062	0,000235

Die Farbenscala von B bis zu H umfasst, im Sinne der Tonverhältnisse ausgedrückt, nicht einmal das Bereich einer Octave; vom äussersten Roth bis zum letzten noch wahrnehmbaren Violett wächst die Schwingungsmenge auf das Doppelte, so dass die Octave voll wird. Es werden weiter unten Mittel angegeben werden, die Länge des Spectrums auf der Seite des Violett noch beträchtlich zu erweitern, indem die unsichtbaren, aber chemisch wirkenden Strahlen von kleinerer Wellenlänge, welche noch brechbarer als Violett sind, sichtbar gemacht werden. Auch jenseits der Grenze des sichtbaren Roth findet man, wenigstens bei Analyse des Sonnenlichtes durch ein Steinsalzprisma, noch Strahlen, welche ihr Dasein durch ihre wärmende Wirkung verrathen. Die dunkeln Wärmestrahlen besitzen eine noch grössere Wellenlänge, als das äusserste rothe Licht.

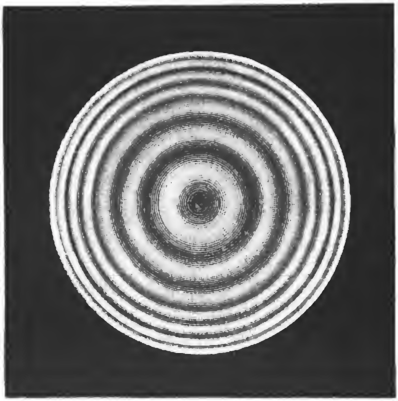
Die Zerstreuung des Lichtes bei der Brechung giebt den Beweis, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, welche im leeren Raum und sehr nahe auch in der Luft für alle Farben eine gleiche ist, beim Uebertritt in ein stärker brechendes Mittel für die verschiedenen Farben nicht in gleichem Verhältnisse abnimmt. Die Verminderung ist beim violetten Lichte beträchtlicher, als beim rothen. Für jeden Farbenstrahl ist das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im leeren Raume und in der brechenden Substanz durch den Brechungscoëfficienten ausgedrückt.

Farben dünner Blättchen. — Die lebhaften Farben der Seifenblasen, das Irisiren dünner Fettschichten auf Wasser, sowie mancher Mineralien, deren Oberflächen geringe chemische Veränderungen erlitten haben, die Farben des angelaufenen Stahles, entstehen aus dem Zusammenwirken der Strahlen, welche an der oberen und der unteren Grenze dünner durchsichtiger Schichten zurückgeworfen werden, auf welche das Licht trifft. Das Phänomen hat daher den Namen der Farben dünner Blättchen erhalten. An den feinen Sprüngen, welche häufig in Kalkspath- und Gypskrystallen vorkommen, beobachtet man Systeme paralleler regenbogenartiger Streifen, welche denselben Entstehungsgrund haben, wie jene Farben. Wenn man eine schwach convexe Linse, an deren Fassung eine Schraube angeschnitten ist, auf eine ebene Glasplatte, deren Fassung die Schraubenmutter enthält, durch Zuschrauben aufpresst, so erhält man concentrisch um den Berührungspunkt ein System farbiger Ringe, die sogenannten Newton'schen Farbenringe. Lässt man einfarbige, z. B. homogene rothe Strahlen senkrecht auf den Apparat einfallen, so beobachtet man im zurückgeworfenen Lichte an der Berührungsstelle einen dunkeln Fleck, welchen ein heller Ring umschliesst, und weiterhin eine grosse Menge dunkler und heller Ringe von immer geringerer Breite und dichter zusammenrückend, wie in Fig. 385 (a. f. S.).

Im durchfallenden Lichte ist die Erscheinung die complementäre,

ein centraler heller Fleck, dunkle Ringe, wo im zurückgeworfenen Lichte helle erscheinen, und umgekehrt. Hat man die Halbmesser der

Fig. 385.



Ringe gemessen, so lässt sich aus der Krümmung der Linse leicht berechnen, wie dick die zwischen beiden Gläsern enthaltene Luftschicht an den Stellen ist, wo die hellen und dunkeln Ringe auftreten. Man findet diese Dicken für das Ringsystem im reflectirtem Lichte

an den dunkeln Stellen 0, $\frac{2\lambda}{4}$, $\frac{4\lambda}{4}$, $\frac{6\lambda}{4}$, ...

an den hellen Stellen $\frac{\lambda}{4}$, $\frac{3\lambda}{4}$, $\frac{5\lambda}{4}$, ...

wenn λ die Wellenlänge des angewendeten homogenen Lichtes in der Substanz bedeutet, welche zwischen den beiden Gläsern enthalten ist.

Die Ringe sind fast nur halb so breit in violettem, als in rothem Licht; sie rücken enger zusammen, wenn man zwischen beiden Gläsern Wasser einschaltet, als wenn sich Luft zwischen denselben befindet, weil die Wellen des nämlichen Farbenstrahles im Wasser kürzer sind, als in der Luft.

Die Ringe im reflectirten Lichte entstehen aus der Interferenz der Strahlen, welche an der oberen Grenzfläche der dünnen Schicht zurückgeworfen werden, mit denjenigen, welche in die dünne Schichte eingedrungen sind und an der unteren Grenzfläche reflectirt werden. Diese letztere Strahlenmasse ist zwar, weil sie ausser der Reflexion noch zwei Brechungen erlitten hat, etwas lichtschwächer, als die erstere, und somit kann die Aufhebung des Lichtes in den dunkeln Ringen keine vollständige sein; aber die Ungleichheit der beiden interferirenden Büschel ist nicht so gross, als bei den Ringen im durchgelassenen Lichte, welche aus der Interferenz einer zweimal gebrochenen, mit einer zweimal gebrochenen

und zweimal reflectirten Lichtmasse hervorgehen; diese Ringe erscheinen wegen des grossen Ueberschusses der ersteren Strahlen über die letzteren weit matter.

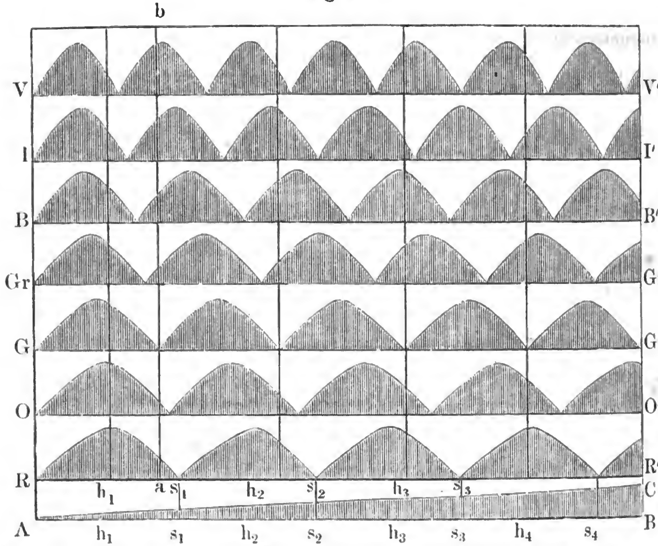
Im reflectirten Lichte müsste, wenn die Erscheinung allein von dem Gangunterschiede der Lichtstrahlen abhängig wäre, der erste dunkle Ring da anzutreffen sein, wo die Dicke der Schicht gleich $\frac{\lambda}{4}$, der zweite dunkle Ring da, wo die Dicke der Schicht gleich $\frac{3\lambda}{4}$ wäre u. s. f., weil der an der unteren Fläche reflectirte Strahl einen um die doppelte Dicke der Schicht längeren Weg zurücklegt, als der an der oberen Fläche zurückgeworfene, und somit an den bezeichneten Stellen ein Gangunterschied von $\frac{\lambda}{2}, \frac{3\lambda}{2} \ldots$ herauskäme, bei welchem sich die beiden Strahlen nothwendig aufheben. In der Mitte, wo die Dicke der Schicht 0 ist, und da, wo sie $\frac{2\lambda}{4}, \frac{4\lambda}{4} \ldots$ beträgt, müssten, da der Gangunterschied in diesem Falle $0, \lambda, 2\lambda \ldots$ wäre, Maxima der Lichtstärke zu beobachten sein.

Die Erscheinung ist aber gerade die umgekehrte, und dies zwar aus dem Grunde, weil die beiden interferirenden Strahlenmassen sich ausser durch den ungleichen Weg auch noch dadurch unterscheiden, dass die eine an der Oberfläche eines optisch dünneren, die andere aber an der Oberfläche eines optisch dichteren Mittels zurückgeworfen wird. Die Schwingungsrichtung des Aethers im letzteren Strahle wird bei der Zurückwerfung gerade umgekehrt, ähnlich wie eine elastische Masse zurückprallt, welche gegen eine schwerere elastische Masse anstösst, während die Schwingungsrichtung im ersteren Strahle ungeändert bleibt, ähnlich wie eine elastische Masse nach dem Stosse gegen eine Masse von geringerem Gewichte noch in gleichem Sinne sich zu bewegen fortfährt. Eine Umkehrung der Schwingungsrichtung ist aber gleichzuachten einer Verzögerung um eine halbe Wellenlänge, welche zu dem Gangunterschiede an jeder Stelle noch hinzuzufügen ist. Daher der dunkle Fleck in der Mitte und die Minima an den Stellen, wo die Dicke der Schicht einer geraden Anzahl von Viertelwellen gleich ist.

Die Erscheinung der Interferenz an dünnen Blättchen ist bis jetzt nur so betrachtet worden, wie sie eine zwischen einer schwach convexen Linse und einer ebenen Platte eingeschlossene Luftschicht im homogenen Lichte zeigt. Durchgängig gleich breite, parallele, abwechselnd helle und dunkle Streifen würde man im homogenen Lichte erhalten, wenn man zwei Glasstreifen so aufeinander presste, dass an dem einen Ende, etwa durch dazwischengelegtes Goldblatt, ein kleiner Zwischenraum bliebe der von hier aus bis zu dem anderen Ende gleichmässig auf Null abnähme. In Fig. 386 (a. f. S.) stellt die Seite BC des Dreiecks ABC die Tiefe

der Schicht an einem Ende (in vergrössertem Maassstabe) dar und die darüber verzeichneten Curvensysteme versinnlichen, wie die Maxima und

Fig. 386.



Minima der verschiedenen Farben, von dem gemeinsamen Minimum an der Berührungsstelle A aus, aufeinander folgen. Die Erscheinung im weissen Lichte entsteht an jeder einzelnen Stelle aus der Mischung sämmtlicher Farben in dem Intensitätsverhältniss, wie es auf einer perpendiculär über jener Stelle errichteten Linie zu finden ist. Da von der Berührungsstelle aus anfänglich alle Farben mit allmälig steigender Intensität in den Mischton eingehen, so wird dieser keine Farbe stark vorherrschend zeigen, zuerst weisslich-blau, dann blassgelb und bei der h_1 entsprechenden Dicke, wo das Roth ins Maximum, Blau und Violett bereits wieder ins Minimum getreten sind, wird Roth erscheinen. Von h_1 bis h_3 findet man fast immer nur Eine, höchstens zwei Farben im Maximum, die übrigen in weit zurücktretender Intensität, daher die in diesen Zwischenraum fallenden Mischtöne vorzugsweise kräftig gefärbt erscheinen und sich am meisten der Homogenität nähern. Weiterhin treffen die Perpendiculären, je dicker die Schichte wird, desto mehr einzelne Farbenstrahlen im Maximum, während dazwischenliegende Strahlen im Minimum sind, so dass die Mischtöne wieder blasser werden und sich, nach einigen Abwechslungen zwischen Blassroth und Blaugrün, dem Weiss nähern.

Da die nämlichen Farben in einer grossen Menge anderer Interferenzerscheinungen, namentlich in denjenigen des polarisirten Lichtes in

Krystallen, in ganz ähnlicher Weise auftreten, so wird es zweckmässig sein, die gebräuchliche Nomenclatur und Eintheilung derselben hier anzuführen. Von dem dunkeln Fleck der Berührungsstelle aus, unterscheidet man:

Erste Ordnung (Dicke der Luftschicht 0 bis 0,0002mm)
Blaugrau, Blassgrün, Blassgelb, Orange, Roth.

Zweite Ordnung (Dicke der Luftschicht 0,0002 bis 0,0005mm)
Purpur, Indigo, Himmelblau, Gelb, Carmoisin.

Dritte Ordnung (Dicke der Luftschicht 0,0005 bis 0,0008mm)
Purpur, Indigo, Grün, Gelb, Carmoisin.

Vierte Ordnung (Dicke der Luftschicht 0,0008 bis 0,0011mm)
Blassroth, Blassgrün.

Die Farben der zweiten und dritten Ordnung sind die lebhaftesten. Nach der vierten Ordnung folgen nur Abwechslungen von blassem Roth mit Blaugrün mit immer grösserer Beimischung von Weiss. — Besteht die Schicht nicht aus Luft, sondern aus einer stärker brechenden Substanz, so findet man die den Farbenordnungen entsprechenden Dicken durch Division der oben angegebenen Zahlen durch den Brechungscoëfficienten der betreffenden Substanz.

Bei den Ringen im durchfallenden Lichte ist die Farbenfolge die complementäre zu der oben angeführten.

Intensität des zurückgeworfenen Lichtes.

Polarisation.

Wenn eine Bewegung in einem elastischen Mittel sich bis zur Grenzfläche eines zweiten Mittels fortgepflanzt hat, tritt hier eine Theilung ein. Ein Theil der oscillatorischen Bewegung kehrt als reflectirte Welle ins erste Mittel um, ein zweiter Theil tritt als gebrochene Welle in das zweite Mittel über. Das quantitative Verhältniss, in welchem diese Theilung erfolgt, ist von dem Verhältniss der Elasticitäten und Dichten beider elastischen Mittel und ausserdem vom Einfallwinkel abhängig. Weder die Elasticität noch die Dichte des Lichtäthers in irgend einer Substanz ist ihrer absoluten Grösse nach bestimmt, wohl aber die von ihnen abhängige Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und das Verhältniss der Fortpflanzugsgeschwindigkeiten in zwei durchsichtigen Körpern ist durch den relativen Brechungscoëfficienten gegeben (vergl. S. 395). Von dieser Grösse ist daher die Menge des reflectirten Lichtes abhängig. Aus dem Grundsatze der Gleichheit der lebendigen Kräfte vor und nach dem Stosse elastischer Massen (S. 114) ergiebt sich, dass z. B. bei senkrecht einfallendem Lichte, wenn die Intensität des einfallenden Strahles zur Einheit genommen wird, diejenige des zurückgeworfenen Strahles durch den Ausdruck

$$\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

gegeben ist, worin n den relativen Brechungscoëfficienten bezeichnet. Führt man in diesen Ausdruck die Brechungscoëfficienten 1,5 des Glases, 2,4 des Diamanten und 4,0 der Metalle *) ein, so erhält man für senkrechte Reflexion

am Glase	4	Proc.	des	einfallenden	Lichtes
am Diamanten	17	„	„	„	„
an Metallen	36	„	„	„	„

Diese Zahlen charakterisiren einen Unterschied in der Reflexionsmenge, welcher in der mineralogischen Terminologie zu den Bezeichnungen: Glasglanz, Diamantglanz und Metallglanz Veranlassung gegeben hat.

Bei der Zurückwerfung unter schiefer Incidenz erleidet ein Lichtstrahl eigenthümliche Aenderungen in der Beschaffenheit seines Schwingungszustandes, welche mit dem Namen der Polarisation des Lichtes bezeichnet worden sind.

Dass ein Lichtstrahl, ausser seiner Intensität und Farbe, noch andere Eigenschaften besitzen könne. die ihn von einem unmittelbar von einer Lichtquelle kommenden Strahle unterscheiden, ist zuerst an solchem Lichte wahrgenommen worden, welches einen Kalkspathkrystall durchdrungen hatte. Der Kalkspath, sowie alle durchsichtigen krystallisirten Körper, welche nicht dem regulären Krystallsysteme angehören, spalten jeden auf sie treffenden Lichtstrahl im Allgemeinen in zwei Strahlen, daher sie doppeltbrechende Körper genannt werden. Sieht man durch ein natürliches Spaltungsstück A von Kalkspath nach einem Lichtpunkte, so erscheint derselbe doppelt. Wenn man hinter das erste Spaltungsstück ein zweites B in beliebiger Stellung hält, so wird jeder der beiden Strahlen, welche die Doppelbilder des ersten Spaltungsstückes formirten, wieder gespalten, man sieht vier Bilder. Dies ist nur in zwei Lagen des Stückes B nicht der Fall; erstens, wenn man diesem Stück in krystallographischer Beziehung dieselbe Orientirung giebt, wie dem ersten, zweitens, wenn man dasselbe aus dieser Stellung, ohne es in anderem Sinne zu neigen, um die Sehlinie als Axe, um einen rechten Winkel gedreht hat; bei jeder dieser Stellungen beobachtet man nur zwei Bilder, und während man das Stück B aus der einen dieser Grenzlagen in die andere überführt, nimmt die Lichtstärke der zwei neu aufgetauchten Bilder stetig zu, während diejenige der vorher vorhandenen abnimmt. Wenn die Drehung von der ersten Lage aus 45° erreicht hat, besitzen die vier Bilder gleiche Helligkeit. Die zwei Bilder, welche ein einziges Spaltungsstück zeigt, wenn es unmittelbar von einer Quelle kommendes Licht

*) Woraus man auf das Brechungsverhältniss einer undurchsichtigen Substanz, z. B. eines Metalles schliessen kann, wird weiter unten angegeben werden.

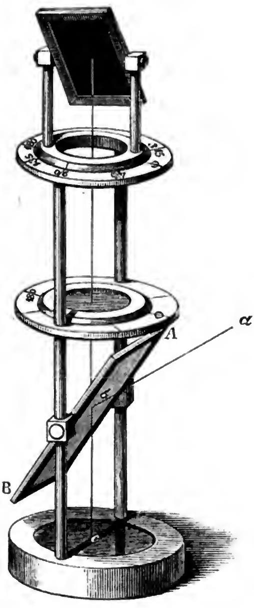
empfängt, behalten immer gleiche Helligkeit, wie man auch den Kalkspathkrystall drehen möge.

Es geht aus diesem leicht anzustellenden Versuche hervor, dass das Licht beim Durchgang durch den Kalkspath eine Aenderung in seinen Eigenschaften erfahren hat, in Folge derer es von einem zweiten Kalkspathe nicht bei jeder Orientirung desselben doppelt gebrochen wird.

Die nämliche Eigenschaft erhält das Licht aber auch, wenn es von durchsichtigen Substanzen von nicht allzu hohem Brechungsverhältnisse unter einem gewissen Winkel zurückgeworfen wird; so z. B. von gewöhnlichem Glase unter einem Einfallwinkel von 56° bis 57°. Trifft der so reflectirte Strahl auf eine zweite Platte aus derselben Substanz unter dem nämlichen Einfallwinkel, so wird er hier nicht zurückgeworfen, sondern vollständig gebrochen, wenn die Einfallebenen an beiden Glasplatten rechtwinkelig aufeinander stehen.

Vorzüglich geeignet, um diese eigenthümliche Aenderung in der Beschaffenheit des Lichtes zu studiren, ist der in Fig. 387 in $^1/_4$ der natürlichen Grösse abgebildete Nörrenberg'sche Polarisationsapparat.

Fig. 387.

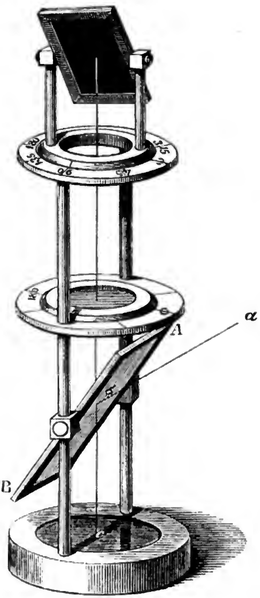


Man lässt einen Strahl *ab*, am besten von weissem Wolkenlichte herrührend, auf die aus gewöhnlichem Glase bestehende Platte *A* unter einem Einfallwinkel von 56° fallen. Damit der zurückgeworfene Antheil in senkrechter Richtung hinab nach dem im Fussgestelle angebrachten horizontalen Spiegel gehe, muss die Platte *A* so eingestellt sein, dass ihre Ebene mit der Vertikalen einen Winkel von 34° bildet. Der Strahl *bc*, von dem Horizontalspiegel senkrecht aufwärts reflectirt, dringt zum Theil durch die Platte *A* und gelangt endlich zu dem oberen Spiegel aus schwarzem Glase, dessen Ebene gleichfalls um 34° gegen die Verticale geneigt ist. Der Einfallwinkel ist mithin auch hier 56°. Der obere Spiegel ist mit seinem Fusse in einem Ringe drehbar, welcher eine Gradeintheilung trägt, so dass man, ohne die Einfallwinkel zu ändern, den Einfallebenen am oberen und unteren Spiegel jede beliebige Neigung gegeneinander geben kann. Ein Index am Fusse des oberen Spiegels weist auf 0 oder 180° der Theilung, wenn die Einfallebenen parallel gestellt

sind, auf 90° oder 270°, wenn sie, wie in der Figur, einen rechten Winkel bilden. In dieser letzteren Stellung wird kein Licht reflectirt, das Feld ist dunkel. Dreht man nun die Einfallebene des oberen Spiegels nach der einen oder anderen Seite, so zeigen sich Spuren reflectirten Lichtes, welche allmälig stärker werden, bis bei der Parallelstellung der Einfallebenen die grösste Intensität des zurückgeworfenen Lichtes erreicht ist. Dreht man, bis der Index auf 270° steht, so ist das Feld wieder gerade so dunkel als da, wo er auf 90° stand.

Es ergiebt sich aus diesem Versuche unzweifelhaft, dass der von *A* zurückgeworfene Strahl nach zwei zueinander rechtwinkeligen Richtungen verschiedene Eigenschaften angenommen hat. Er wird, zum Unterschiede von dem gewöhnlichen Lichte, ein **polarisirter** Lichtstrahl, der Winkel, unter welchem Licht an einer Substanz reflectirt werden muss, um die angeführte Eigenschaft in grösster Vollständigkeit anzunehmen, wird der **Polarisationswinkel** jener Substanz, die Einfallebene, in welcher ein Strahl diese Eigenschaft erlangt, wird die **Polarisationsebene** genannt.

Fig. 388.

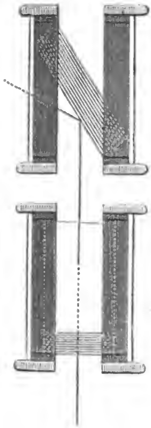


Wenn der Strahl auf die untere Platte *A* des **Nörrenberg**'schen Apparates, den sogenannten **Polarisationsspiegel**, nicht genau unter dem Polarisationswinkel auftrifft, so wird es nicht gelingen, das Feld am oberen Spiegel, dem sogenannten **Zerlegungsspiegel**, vollständig zu verdunkeln, gleichgültig ob man oben den Polarisationswinkel genau einhält oder nicht. Jedenfalls tritt aber bei Kreuzung der Einfallebene unter 90° das Minimum, bei Parallelstellung der Einfallebene das Maximum der Lichtstärke ein. Solches Licht heisst **theilweise polarisirt**.

Man würde diesen Charakter z. B. wahrnehmen an demjenigen Antheil des Strahles *ab*, welcher die Platte *A* durchdrungen hat, wenn man diesen der Reflexion an dem Zerlegungsspiegel unterwerfen wollte. Schon vollständiger würde der Polarisationszustand des gebrochenen Lichtes werden, wenn man auf die Platte *A* noch eine oder mehrere ähnlich legen würde, welche der Strahl sämmtlich unter gleichem Winkel durchdringen müsste. Sätze aus sehr vielen Glasplatten, wie die in Fig. 389 abgebildeten, können daher sowohl als Polarisirungs- wie als Zerlegungsapparate dienen;

nur müssen die Flächen der Platten eben und rein, und die Platten selbst sehr dünn sein, damit weder durch Zerstreuung noch durch Absorption zu viel Licht verloren geht.

Fig. 389.

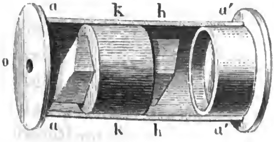


Wenn man das durch einen Glassatz gegangene Licht mit einem Zerlegungsspiegel prüft, so findet man das Feld des zurückgeworfenen Lichtes dunkel, wenn die Reflexionsebene am Spiegel und die Brechungsebene am Glassatze parallel gerichtet sind, das Maximum der Lichtstärke hingegen gerade dann, wenn die Einfallebenen sich unter 90⁰ kreuzen. Der an einem Bündel Glasplatten unter dem Polarisationswinkel zurückgeworfene sowohl, als der gebrochene Antheil sind zwar beide polarisirt, aber ihre Polarisationsebenen stehen rechtwinkelig aufeinander.

Der nämliche Gegensatz findet zwischen den beiden Strahlen statt, in welche ein Lichtbüschel durch einen doppeltbrechenden Krystall, z. B. durch einen Kalkspath, gespalten wird. Mag man diese Strahlen mit einem Zerlegungsspiegel oder einem Glassatze prüfen, man findet sie vollständig polarisirt; aber immer stehen die Polarisationsebenen beider Strahlen senkrecht aufeinander. Das kleinste Stück eines doppeltbrechenden Krystalls reicht zwar hin, gemeines Licht in polarisirtes umzuwandeln; allein wenn die beiden senkrecht aufeinander polarisirten Strahlen nicht gesondert zur Wahrnehmung kommen, so bieten sie meist keine anderen Erscheinungen dar, wie das gewöhnliche Licht auch.

Ein Spaltungsstück von Kalkspath von einigen Centimetern Länge lässt die beiden Lichtbüschel schon so weit auseinander treten, dass man bei Anwendung eines kleinen Feldes sie gesondert sehen kann. In dem Apparate, Fig. 390, der dichroskopischen Loupe, ist ein solches Spaltungsstück mittelst eines Korkringes in eine Messinghülse befestigt. Diese ist an einem Ende bei *aa* durch eine Bodenplatte geschlossen, welche nur durch eine kleine kreisförmige Oeffnung Licht einlässt, während eine achromatische Loupe bei *a′a′* das Doppelbild dieser Oeffnung vergrössert zu sehen gestattet. Die dichroskopische Loupe lässt sogleich erkennen, ob das in dieselbe gelangende Licht von gewöhnlicher Beschaffenheit, ob es vollständig polarisirt oder theilweise polarisirt ist. In gewöhnlichem Lichte sieht man zwei Bilder der kreisförmigen Oeffnung von gleicher Intensität, wie man auch die Loupe

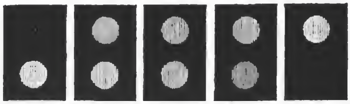
Fig. 390.



drehen möge. In vollständig polarisirtem Lichte gelingt es, bei zwei einen rechten Winkel bildenden Orientirungen der Loupe, nur ein einziges Bild zu erhalten, und indem man die Loupe aus einer dieser Stellungen in die andere überführt, gestalten sich die Intensitätsverhältnisse der beiden Bilder etwa so, wie in der oberen Horizontalreihe, Fig. 391. Wenn die Stellung die mittlere ist zwischen den beiden, bei welchen nur

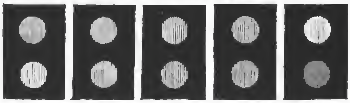
0° 22½° 45° 67½° 90°

Fig. 391. O E



O E

Fig. 392. O E



O E

0° 22½° 45° 67½° 90°

Ein Bild erscheint, so ist die Intensität beider Bilder gleich. Die zweite Horizontalreihe, Fig. 392, giebt die Erscheinung, wie sie sich in theilweise polarisirtem Lichte gestaltet. Bei Einer Stellung der Loupe ist das eine Bild im Maximum, bei einer zu dieser rechtwinkeligen Stellung das andere, bei der mittleren Stellung, also bei einer Drehung von 45° sind auch hier beide Bilder gleich hell. Dass sie dies nicht in jeder Stellung sind, unterscheidet das theilweise polarisirte Licht vom unpolarisirten; dass man in keiner Stellung auf ein einziges Bild zurückkommen kann, bildet den Unterschied von dem vollständig polarisirten Lichte. Jeder Apparat, welcher diese Unterschiede zu erkennen gestattet, heisst *Polariskop*; wenn er geeignet ist, auch das quantitative Verhältniss zu ermitteln, in welchem sich im theilweise polarisirten Lichte gemeines Licht und polarisirtes mischen, führt er den Namen *Polarimeter*. Es wird weiter unten sich Gelegenheit finden, noch andere derartige Instrumente zu erwähnen.

Zu den meisten Zwecken, zu welchen man sich des polarisirten Lichtes bedient, wünscht man nicht zwei rechtwinkelig zueinander polarisirte Strahlen nebeneinander, sondern das ganze Gesichtsfeld erfüllt von solchem Lichte, welches einer einzigen Polarisationsebene angehört, zu haben. Unter den doppeltbrechenden Krystallen besitzt der *Turmalin* die in dieser Beziehung sehr werthvolle Eigenschaft, dass er, in nicht allzu dünnen Platten angewendet, den einen der beiden rechtwinkelig polarisirten Strahlen, in welche er, wie jeder andere doppeltbrechende Krystall, das einfallende Licht spaltet, gänzlich absorbirt. Der andere Strahl wird in grösster Intensität durchgelassen, wenn die ebenen Grenzflächen der Turmalinplatte parallel der krystallographischen Hauptaxe des Krystalls (vergl. S. 26) geschnitten sind. Mittelst des Zerlegungsspiegels, eines Glassatzes, oder einer dichroskopischen Loupe er-

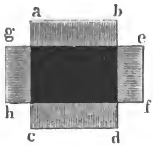
kennt man das durch den Turmalin gedrungene Licht als vollkommen polarisirt und die Polarisationsebene rechtwinkelig zur krystallographischen Hauptaxe stehend. An den geschliffenen Turmalinplatten lässt sich die Richtung der krystallographischen Hauptaxe meist durch feine Risse erkennen, welche mit dieser Axe parallel gehen.

Legt man zwei Platten so aufeinander, dass die Axenrichtungen parallel laufen, wie z. B. in Fig. 393, wo die Schraffirung die Axenrichtung andeuten soll, so wird zwar wegen der unvollkommenen Durchsichtigkeit und Färbung des Turmalins immer etwas Licht zurückgehalten. Indessen ist das Feld doch nur wenig dunkler, als bei Anwendung einer einzigen Platte. Kreuzt man dagegen die Axenrichtungen, wie in Fig. 394, so ist das Feld vollkommen dunkel.

Fig. 393.

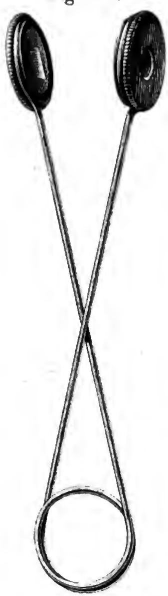


Fig. 394.



Die Verbindung zweier Vorrichtungen, deren jede gewöhnliches Licht in vollständig polarisirtes zu verwandeln vermag, nennt man einen Polarisationsapparat. Ein solcher wird gebildet durch zwei Spiegel, wie im Nörrenberg'schen Apparat, durch zwei Glassätze, und durch zwei parallel der krystallographischen Hauptaxe geschnittene Turmalinplatten. Letztere werden, um bequem zur Betrachtung von Krystallplatten im polarisirtem Lichte zu dienen, in Hülsen gefasst, welche in die Ringe einer aus Draht gebogenen Zange, Fig. 395, eingeschoben werden. Durch die Federkraft des Drahtes werden die beiden Platten gegeneinander gedrückt und auch eine dazwischen geschobene Krystallplatte wird gehalten, wenn man nicht durch Anwendung von Gegendruck die beiden Arme der Zange von einander entfernt.

Fig. 395.

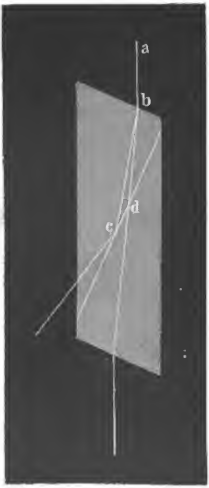


Je dunkler der Turmalin gefärbt ist, in desto dünnerer Schicht vermag er das Licht vollständig zu polarisiren. Die braunen und dunkelgrünen leisten in dieser Beziehung mehr, als die bläulich gefärbten. Allein der harte Krystall ist schwer zu schneiden und grosse Platten, welche ein umfangreiches Gesichtsfeld bieten, sind selten und theuer. Mit grossem Vortheil würde man daher die Turmaline durch Platten des von Herapath entdeckten Jodchininsalzes ersetzen, welche schon bei $^{3}/_{100}$ Millimeter Dicke und nur schwach olivengrüner Färbung das Licht sehr vollständig polarisiren. Leider ist die Darstellung

und Fassung grösserer Platten dieses zerbrechlichen Salzes noch mit grossen Schwierigkeiten verbunden.

Die meisten Vorzüge vereinigt, namentlich wegen der vollkommenen Farblosigkeit und grossen Helligkeit des Feldes, der aus zwei Nicol'schen Prismen bestehende Polarisationsapparat. Das Nicol'sche Prisma wird aus einem natürlichen Spaltungsstück ganz reinen Kalkspathes von der Form, wie sie Fig. 396 zeigt, dargestellt. Die obere und untere Fläche sind jedoch nicht in ihrer natürlichen Neigung von 71° gegen die vertical stehenden Kanten beibehalten, sondern so geschliffen, dass der Winkel nur noch 68° beträgt. Es ist dann ein diagonaler Schnitt rechtwinkelig gegen jene Flächen geführt, welcher in der Figur durch eine helle Linie angedeutet ist, und die polirten Schnittflächen sind mittelst einer Schicht von Canadabalsam wieder aufeinander gekittet. Ein gewöhnlicher Lichtstrahl *ab*, welcher auf die obere Endfläche dieses Prisma trifft, wird in zwei rechtwinkelig aufeinander polarisirte Strahlen gespalten. Das Brechungsverhältniss des einen Strahles im Kalkspathe ist kleiner, dasjenige des anderen grösser, als im Canadabalsam. Da sich die Balsamschicht in Beziehung auf diesen letzteren Strahl als eine schwächer brechende Substanz verhält, so besteht für ihn die Möglichkeit, der totalen Zurückwerfung (vergl. S. 354), und nach den getroffenen Anordnungen ist der Winkel, unter welchem der Strahl *bc* auf die Balsamschicht trifft, gross genug, dass die totale Reflexion in der That eintritt. Das durch die untere Fläche austretende Licht gehört mithin einer einzigen Polarisationsebene an. Um den Apparat zu vervollständigen wird das Prisma mittelst eines Korkes in eine Messingröhre gefasst. Sind zwei Nicols mit parallelen Polarisationsebenen hintereinander gestellt, so ist das Feld vollkommen hell; es wird vollständig dunkel, wenn man den einen Nicol so weit um die Sehrichtung dreht, dass die Polarisationsebenen sich unter einem rechten Winkel kreuzen.

Fig. 396.



Die krystallographische Hauptaxe eines vollständigen Kalkspathrhomboëders verbindet die beiden Ecken, welche durch drei stumpfe Kantenwinkel gebildet sind. Jede durch jene Axe gelegte Ebene heisst ein Hauptschnitt; ein solcher ist z. B. der Durchschnitt in welchem Fig. 399 das Nicol'sche Prisma darstellt; er geht durch diejenigen verticalen Kanten des Spaltungsstückes, an welchen die Seitenflächen in stumpfen Winkeln zusammenstossen. Bei der Prüfung der beiden durch einen Kalkspath dringenden polarisirten Strahlen mittelst eines Spiegels

oder Turmalins ergiebt sich ohne Ausnahme, dass die Polarisationsebene des einen Strahles mit dem Hauptschnitt zusammenfällt, diejenige des anderen Strahles rechtwinkelig auf dem Hauptschnitte steht. Der letztere Strahl ist es, welcher durch den Nicol dringt; seine Polarisationsebene fällt mit der grösseren Diagonale des rautenförmigen Querschnittes zusammen, welchen das gefasste Nicol'sche Prisma darbietet.

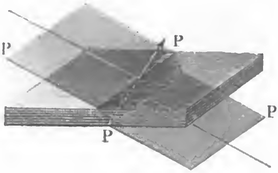
Zur Vergleichung ist in Fig. 397, 398, 399 und 400 die Richtung

Fig. 397.



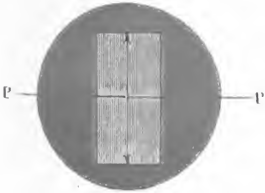
Polarisationsspiegel.

Fig. 398.



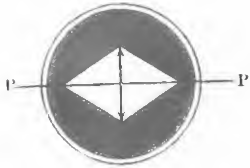
Glassatz.

Fig. 399



Turmalin.

Fig. 400.



Nicol.

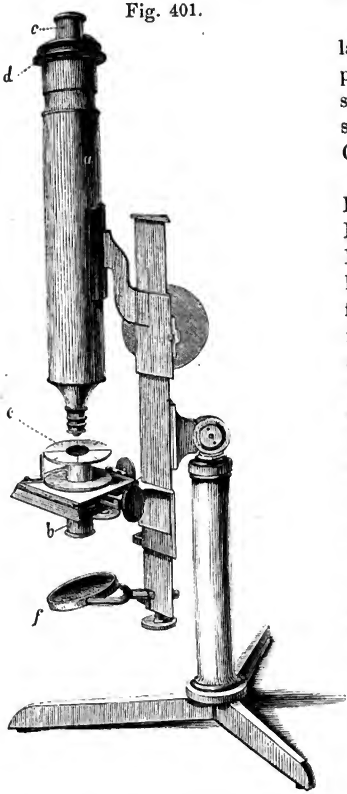
der Polarisationsebene PP bei den bis jetzt erörterten polarisirenden Apparaten angedeutet.

Wenn die Wirkung des polarisirten Lichtes auf Objecte untersucht werden soll, welche nur unter bedeutender Vergrösserung hinlänglich deutlich gesehen werden, ist es erforderlich, einen Polarisationsapparat mit dem Mikroskope zu verbinden. Man bringt an einem Mikroskope, Fig. 401 (a. f. S.), einen Nicol *b* unter dem Objecttische an, damit das von dem Spiegel *f* heraufgesendete Licht polarisirt werde, ehe es zu dem Objecte gelangt. Die Scheibe *e*, welche eine Eintheilung des Kreises in acht gleiche Theile (in halbe Quadranten) trägt und sich an einem auf dem Objecttische befestigten Zeiger herbewegt, dient dazu, dem Objecte eine beliebige Orientirung gegen die Polarisationsebene des Nicols *b* zu ertheilen. Ueber dem Ocular ist der zweite Nicol*) *c* angebracht; er ist mit einem Zeiger versehen, welcher sich an einer auf der Scheibe

*) Eine Turmalinplatte würde das Sehfeld nicht in dem Grade beschränken, wie ein Nicol, dasselbe aber zu sehr verdunkeln. Eine Platte von Herapathit würde hier treffliche Dienste thun.

d enthaltenen Kreistheilung herbewegt, und man kann somit die Polarisationsebene beider Nicols unter jedem beliebigen Winkel gegeneinander einstellen.

Fig. 401.



Für das Verständniss der Polarisationserscheinungen und den experimentellen Gebrauch des polarisirten Lichtes ist es erforderlich, sich Rechenschaft über den inneren Grund des Unterschiedes zwischen gewöhnlichem und polarisirtem Lichte zu geben. Wenn man zwei Lichtbüschel, welche, von einem Punkte ausgegangen, nach Durchlaufung ungleicher Wege zur Interferenz kommen, vor dem Zusammentreffen rechtwinkelig gegeneinander polarisirt, ohne übrigens ihren Gangunterschied dabei im Geringsten zu ändern, so verschwinden die Interferenzfransen; die rechtwinkeligpolarisirten Strahlen summiren ihre Wirkung ohne Weiteres. Es folgt hieraus mit Nothwendigkeit, dass die Oscillationsbewegung des Aethers in Richtung des Strahles (Longitudinalschwingungen), wenn solche überhaupt vorhanden sind, keine Lichtwirkung äussern können. Denkt man sich einen Lichtstrahl horizontal fortgehend, so spricht sich die Eigenthümlichkeit des Polarisationszustandes nur darin aus, dass z. B. bei verticaler Polarisationsebene die Eigenschaften des Strahles in der Richtung von Rechts nach Links andere sind, als in der Richtung von Oben nach Unten. Oscillationen in Richtung des Strahles selbst würden mithin durch den Uebergang gewöhnlichen Lichtes in polarisirtes nicht verändert werden und sie müssten daher in zwei Strahlen, welche mit einem Gangunterschiede zusammentreffen, nach wie vor Interferenz geben. Alle erwähnten Phänomene erklären sich befriedigend aus der Annahme, dass ein Lichteindruck nur durch Transversalvibrationen hervorgebracht werde. Die Fortpflanzung einer Lichtwelle ist hiernach zu denken, wie diejenige einer Welle an einem gespannten Seile. Wie an diesem die Bewegung der Moleküle rechtwinkelig gegen die Fortpflanzungsrichtung der Welle erfolgt, so die

Oscillationen der Aethertheilchen rechtwinkelig gegen die Richtung des Strahles. Wenn man ein gespanntes Seil rasch nacheinander nach allen denkbaren Richtungen erschüttert, welche auf der Linie des Seiles selbst rechtwinkelig stehen, so pflanzen sich rasch aufeinander folgend nach den verschiedensten Richtungen gekehrte Ausbiegungen längs des Seiles fort. Ein solches Wellensystem bildet ein Analogon für einen gewöhnlichen, von der Quelle kommenden Lichtstrahl. Es ist auch kein Grund ersichtlich, warum die heftigen Erschütterungen der Theilchen, welche der energische chemische Process in einer Lichtflamme veranlasst, vorzugsweise eine bestimmte Richtung einhalten sollten, und es ist dies auch die Ursache, warum zwei von verschiedenen Quellen stammende, oder von der nämlichen Quelle zu sehr verschiedenen Zeiten ausgegangene Strahlen keine Interferenz geben.

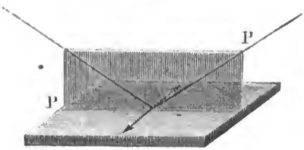
Die sämmtlichen Transversalschwingungen eines gewöhnlichen Lichtstrahles kann man sich immer nach zwei zueinander rechtwinkeligen Richtungen zerlegt denken, z. B. bei einem Strahle, welcher auf ein isotropes (einfach brechendes) Mittel trifft, in eine Composante in der Einfallebene und eine andere rechtwinkelig darauf, bei einem Strahle, welcher auf ein doppeltbrechendes Mittel trifft, in eine Composante im Hauptschnitt und eine andere senkrecht auf denselben. Wenn sich beide Composanten vollständig voneinander trennen, wie es bei der doppelten Brechung wegen der ungleichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit beider Wellensysteme wirklich der Fall ist, erhält man zwei geradelinig polarisirte Strahlen, deren Polarisationsebenen rechtwinkelig aufeinander stehen.

Bei der Reflexion und Brechung an isotropen Mitteln ist die Scheidung der beiden Hauptcomposanten des einfallenden gewöhnlichen Lichtstrahles keine so vollständige; der gebrochene Strahl enthält zwar immer einen grösseren Antheil derjenigen Composante, deren Polarisationsebene rechtwinkelig auf der Einfallebene steht; da aber auch von der anderen Composante noch ein Theil eindringt, so liefert die einfache Brechung immer nur theilweise polarisirtes Licht, welches freilich durch öftere Wiederholung der Brechung dem Zustande der vollständigen Polarisation immer näher gebracht werden kann. Der reflectirte Strahl ist im Allgemeinen auch nur theilweise polarisirt und nur bei der Zurückwerfung unter dem Polarisationswinkel geht in den reflectirten Strahl ausschliesslich solches Licht über, dessen Polarisationsebene mit der Einfallebene zusammenfällt.

Aus den Erscheinungen am Turmalin lässt sich, wenn nicht mit Gewissheit, doch mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit ableiten, dass die Schwingungen eines geradelinig polarisirten Strahles rechtwinkelig auf seiner Polarisationsebene stehen. Schneidet man aus einem gefärbten Turmalin ein sehr dünnes Blättchen rechtwinkelig zur krystallographischen Hauptaxe, so ist dasselbe völlig undurchsichtig, während eine weit dickere Platte parallel jener Axe ge-

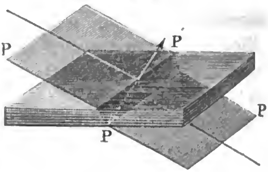
schnitten, noch reichlich Licht durchlässt. Da im ersten Falle alle Transversalschwingungen des einfallenden Lichtes rechtwinkelig zum Hauptschnitte stehen, so geht hieraus hervor, dass diese Schwingungen es sind, welche der Absorption im Turmalin vorzugsweise unterliegen. Die Composante, welche von einer parallel der Axe geschnittenen Platte durchgelassen wird, besteht demnach aus Schwingungen, welche der Axenrichtung parallel gehen. Da aber das Licht, welches von anderen polarisirenden Apparaten ausgeht, dann von dem Turmalin durchgelassen wird, wenn die Polarisationsebenen einander parallel gerichtet sind, so kann die Schwingungsrichtung bei jenen keine andere sein, als rechtwinkelig zur Polarisationsebene, mithin so, wie die Pfeile in den Fig. 402, 403, 404 und 405 andeuten.

Fig. 402.



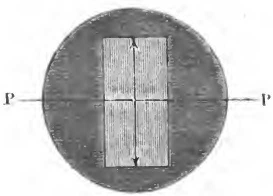
Polarisationsspiegel

Fig. 403.



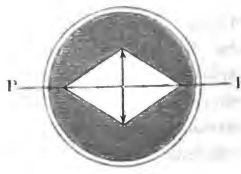
Glassatz

Fig. 404.



Turmalin.

Fig. 405.



Nicol.

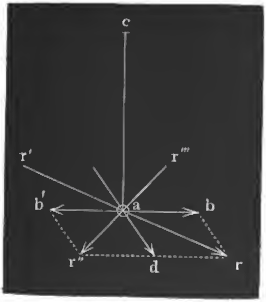
Der einfach gebrochene Strahl schwingt vorzugsweise in der Einfallebene, der reflectirte Strahl rechtwinkelig darauf. Der Nicol lässt nur solche Aetheroscillationen durch, welche nach der kleinen Diagonale des Querschnittes gerichtet sind.

Zusammensetzung polarisirter Strahlen.

1) Wenn zwei aufeinander rechtwinkelige Bewegungen eine Aethermasse gleichzeitig in Angriff nehmen, so muss eine geradelinige Bewegung in Richtung der Diagonale des über den beiden Composanten construirten Parallelogrammes erfolgen, ähnlich wie ein Pendel. Fig. 406, wel-

ches von den Kräften ab und ad gleichzeitig angetrieben wird, nach der Richtung ar ausweicht und dann in der Schwingungsebene crr' oscillirt. **Zwei rechtwinkelig polarisirte Strahlen, welche gleichzeitig ohne Phasenunterschied auf ein Aethertheilchen wirken, erzeugen wieder geradelinig polarisirtes Licht.**

Fig. 406.



2) Wenn die Oscillationsbewegung in der Richtung ad das Aethertheilchen a erst angriffe, nachdem dasselbe bereits eine halbe Oscillation im Sinne des ersten Systemes vollendet hätte, nachdem es also in die grösste Ausweichung nach b gelangt und, von da nach a zurückgekehrt, im Begriff wäre, in der Richtung ab' auszuweichen, so würde die resultirende Bewegung nun in der Ebene $cr''r'''$ stattfinden, welche mit crr' einen rechten Winkel bildet. **Bei zwei rechtwinkelig polarisirten Composanten bewirkt ein Phasenunterschied von einer halben Wellenlänge eine Drehung der Polarisationsebene um 90°.**

3) Hätte dagegen die eine Composante gegen die andere einen Gangunterschied von $^1/_4$ Wellenlänge, oder, was dasselbe sagt, einen Phasenunterschied von $^1/_4$ Oscillation, triebe diese Composante also das Aethertheilchen, nachdem es in b angelangt, nach bd fort, so würde es, ähnlich einem auf die nämliche Weise bewegten Pendel, in der Kreisbahn $brr'r''$ (Fig. 407) herumgetrieben. — Bei einem Gangunterschiede

Fig. 407.

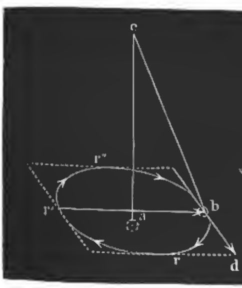
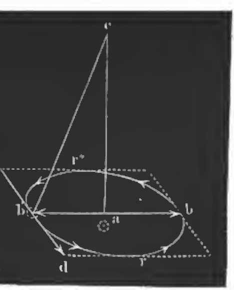


Fig. 408.



von $^3/_4$ Wellenlängen, wenn die Composante $b'd$ (Fig. 408), angriffe, nachdem das Theilchen a nach b und wieder zurück nach b' gelangt wäre, würde eine Kreisbewegung im entgegengesetzten Sinne entstehen.

In beiden Fällen nennt man den Lichtstrahl einen kreisförmig polarisirten. Sieht man nach der Richtung, nach welcher der horizontal gedachte Lichtstrahl sich fortpflanzt, und bewegen sich im oberen Theil der Kreisbahn die Aethertheilchen nach Rechts, so heisst der kreisförmig polarisirte Strahl ein rechts gewundener, im entgegengesetzten Falle ein links gewundener.

4) In den bisher betrachteten Fällen wurden die beiden rechtwinkeligen Composanten von gleicher Intensität vorausgesetzt. Wenn bei $^1/_4$ oder $^3/_4$ Wellenlängen Gangunterschied die Composanten ungleiche Intensität haben, oder wenn der Gangunterschied bei gleichen Composanten irgend ein anderer, als gerade 0, $\frac{\lambda}{4}$, $\frac{\lambda}{2}$, $\frac{3\lambda}{4}$ oder λ ist, bewegen sich die Aethertheilchen in Ellipsen; es entsteht elliptisch polarisirtes Licht.

Wenn man einen Strahl, dessen Schwingungen unter 45° gegen die Einfallebene geneigt sind, an irgend einer durchsichtigen oder undurchsichtigen Substanz reflectiren lässt, so sind vor der Reflexion die beiden Hauptcomposanten (parallel und rechtwinkelig zur Einfallebene) an Intensität gleich. Der reflectirte Strahl ist im Allgemeinen ein elliptisch polarisirter, weil die Composanten nicht nur mit ungleicher Intensität zurückgeworfen werden, sondern weil auch eine gegen die andere eine Verzögerung erleidet. Die elliptische Polarisation tritt am stärksten bei den Metallen hervor, bei durchsichtigen Substanzen von hohem Brechungscoëfficienten (und von metallähnlichem Glanze, vergl. S. 402) übrigens auch noch merklich genug. Bei den durchsichtigen Substanzen von niederer Brechkraft geht das in der Einfallebene schwingende Licht in grösserer Menge, unter dem Polarisationswinkel fast ganz, in den gebrochenen Strahl über, und dies ist der Grund, warum der reflectirte Strahl in diesem Falle nur geradelinig polarisirtes Licht, senkrecht zur Einfallebene schwingend, enthält. Man hat Mittel gefunden, den Phasenunterschied, welchen die beiden Hauptcomposanten bei der Reflexion annehmen, zu messen, und es hat sich ergeben, dass derselbe von der streifenden bis zur normalen Incidenz (d. h. zwischen den Grenzen 90° und 0° des Einfallwinkels) von 0 bis $\frac{\lambda}{2}$ wächst.

Hauptincidenz wird derjenige Einfallwinkel genannt, bei welchem der Phasenunterschied der Hauptcomposanten gerade $\frac{\lambda}{4}$ beträgt, und es fällt dieser Winkel sehr nahe mit demjenigen zusammen, bei welchem im reflectirten Lichte die eine Composante im Verhältniss zur anderen den kleinsten Werth angenommen hat; bei durchsichtigen Substanzen von niederer Brechkraft also mit dem Polarisationswinkel, da ja in diesem Falle die eine Composante für die Wahrnehmung völlig verschwindet.

Die Vergleichung des Polarisationswinkels I mit dem Brechungscoëfficienten n hat gelehrt, dass beide in der Beziehung

$$tang\ I = n$$

stehen, und, indem man bei den undurchsichtigen Substanzen die Hauptincidenz mit dem Polarisationswinkel identificirte, war es möglich, aus der obigen Gleichung die Brechungscoëfficienten, auch für undurchsichtige Körper, abzuleiten (vergl. S. 402). Die folgende Tabelle enthält für einige Substanzen die Haupteinfallwinkel I, den Quotienten K aus der in der Einfallebene schwingenden Composante und der senkrecht dazu schwingenden des unter der Hauptincidenz reflectirten Strahles, den aus dem Einfallwinkel berechneten Brechungscoëfficienten n und den beobachteten Brechungscoëfficienten n'.

Positive Substanzen sind die genannt, bei welchen die in der Einfallebene schwingende Composante hinter der senkrecht zur Einfallebene schwingenden zurückbleibt, negative Substanzen solche, bei welchen das Umgekehrte stattfindet, neutrale Substanzen endlich diejenigen, bei welchen ein Phasenunterschied der beiden Composanten des reflectirten Strahles nicht wahrgenommen werden konnte.

	I	K	n	n'
Positive Substanzen:				
Selen	68° 5'	0,1750	2,605	—
Realgar	67 26	0,0850	2,454	2,420
Kalkspath	59 0	0,0591	1,675	1,654
Flintglas	59 44	0,0180	1,714	1,710
Quarz	56 50	0,0102	1,530	1,547
Kronglas	56 5	0,0060	1,487	—
Neutrale Substanzen:				
Alaun	55 0	0,0000	1,428	1,458
Menilit	56 0	0,0000	1,482	—
Negative Substanzen:				
Fluorin	55 15	0,0084	1,441	—
Hyalith	54 52	0,0064	1,421	—

Strenggenommen werfen von diesen Substanzen nur Alaun und Menilit unter dem Polarisationswinkel einen Strahl geradelinig polarisirt zurück. Aber auch beim Flintglase und noch mehr beim Kronglase ist die in der Einfallebene schwingende Composante im Verhältniss zu der dazu rechtwinkligen so lichtschwach, dass man ohne feinere Mittel der

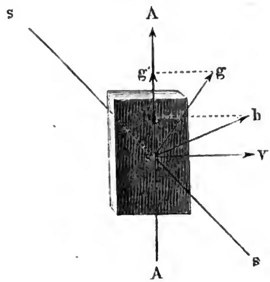
Beobachtung nur den letzteren Theil des Lichtes wahrnimmt, also geradelinig polarisirtes Licht zu sehen glaubt.

Auch bei der totalen Reflexion entsteht elliptisch polarisirtes Licht. Sie ist daher so wenig, wie die Reflexion an Metallen zur Herstellung geradelinig polarisirten Lichtes geeignet.

Circularpolarisation und Saccharimetrie.

Circularpolarisation in Krystallen anorganischen Ursprungs. Wenn ein geradelinig polarisirter Strahl *s s* auf einen Nicol oder einen Turmalin trifft, so werden nur solche Schwingungen durchgelassen, welche parallel dem Hauptschnitte *A A*, Fig. 409, des Krystalls gerichtet sind. Gesetzt, die Schwingungsrichtung *s g* des polarisirten Strahles bilde den Winkel α mit dem Hauptschnitte *s g* so wird nur die Composante $s\,g' = s\,g\,cos\,\alpha$ durchgehen. Von einem Strahl, dessen Schwingungsrichtung *s b* einen noch grösseren Winkel α' mit dem Hauptschnitte bildet, wird ein verhältnissmässig noch kleinerer Antheil *s b'* durchgelassen. Wären die Schwingungen *s v* rechtwinkelig zum Hauptschnitte gerichtet, so würde keine Spur derselben den Nicol oder den Turmalin durchdringen. Nimmt man an, die drei genannten Strahlen treffen gleichzeitig auf den Krystall, sie haben gleiche Intensität, die Schwingungen *s g* gehören homogenem gelben, *s b* homogenem blauen, *s v* homogenem violetten Lichte an, so wird der aus diesen drei Systemen gemischte einfallende Strahl blaue Färbung haben, der durchgelassene Strahl dagegen, in welchem das Violett ausgefallen und die Intensität des Blau vermindert ist, wird gelbgrün gefärbt sein. Diese Färbung wird sich bei demselben einfallenden Lichte ändern, wenn man den Nicol oder den Turmalin um den Strahl als Axe dreht. Bei einer Drehung nach Rechts z. B. wird zuerst der gelbe, dann der blaue und endlich, wenn man um einen rechten Winkel gedreht hat, der violette Strahl mit voller Intensität durchgelassen werden.

Fig. 409.



Wenn man die Hauptschnitte zweier hintereinander aufgestellten Nicols, auf welche weisses Licht fällt, unter einem rechten Winkel kreuzt, so ist das Feld dunkel. Schiebt man nun zwischen die Nicols eine senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe geschnittene Platte von reinem Bergkrystall ein, so erscheint das Feld, wenn die Dicke der eingeschobenen Platte einige Millimeter nicht übersteigt, lebhaft gefärbt. Die Färbung ändert sich, wenn man den analysirenden Nicol dreht:

eine Drehung der Quarzplatte dagegen, wenn das durch den Apparat gehende Licht dieselbe nur immer in Richtung der krystallographischen Hauptaxe durchdringt, wenn also die Grenzflächen der Platte ihre rechtwinkelige Stellung gegen die Axe des Apparates beibehalten, ist ohne Einfluss auf die Färbung. Nachdem das gewöhnliche weisse Licht den ersten Nicol durchdrungen hat, ist es geradelinig polarisirt. Die Schwingungen aller im weissen Lichte enthaltenen Farbenstrahlen sind nach dem Hauptschnitte des polarisirenden Nicols gerichtet, und werden daher vom analysirenden Nicol nicht durchgelassen. Nachdem aber das Licht noch durch die Quarzplatte gegangen ist, hat sich dieser Zustand geändert. Die Schwingungsebenen der verschiedenen Farbenstrahlen bilden nun kleinere oder grössere Neigungswinkel mit dem Hauptschnitte des polarisirenden Nicols, weshalb diese Strahlen von dem analysirenden Nicol je nach der Stellung seines Hauptschnittes in wechselndem Verhältnisse durchgelassen werden; daher die wechselnde Färbung. Senkrecht zur Axe geschnittene Quarzplatten haben demnach das Vermögen, die Polarisationsebene oder die zu dieser rechtwinkelige Schwingungsebene eines geradelinig polarisirten Strahles zu drehen. Die Grösse der Drehung durch eine gegebene Platte ist veränderlich mit dem Brechungscoëfficienten des betreffenden Farbenstrahls.

Lässt man in den Apparat nur homogenes rothes Licht (wie man es z. B. mittelst eines durch Kupferoxyd gefärbten Glases erhält) treten, und ist bei gekreuzten Nicols das Feld vollkommen dunkel, schiebt man alsdann eine Quarzplatte von 1^{mm} Dicke ein, so erhellt sich das Feld und man muss den zweiten Nicol um etwa 15^0 drehen, um es wieder vollständig zu verdunkeln. Der analysirende Nicol ist zum Zwecke solcher Messungen mit einem Zeiger versehen, welcher sich an einer Kreistheilung bewegt. Alle Quarze ohne Ausnahme drehen die Polarisationsebene des rothen Strahles um die nämliche Grösse; es bildet dieser Drehungswinkel einen ebenso bestimmten physikalischen Charakter des krystallisirten Quarzes, wie die Brechungscoëfficienten, das specifische Gewicht, die Krystallform etc.

Uebrigens ist die soeben beschriebene Methode, die Grösse des Drehungswinkels der Polarisationsebene für irgend einen Farbenstrahl zu bestimmen, eine höchst unvollkommene, weil es schwer ist, die letzten Reste vorhandenen Lichtes zu erkennen und über die vollständige Verdunkelung des Feldes zu urtheilen. Zum Behufe präciser Messungen ist es daher zweckmässiger, Sonnenlicht durch eine enge Spalte ins finstere Zimmer treten zu lassen, es durch den ersten Nicol zu polarisiren und die Quarzplatte so einzuschieben, dass sie nur die Hälfte des Feldes deckt. Wenn man ferner das von dem zweiten Nicol analysirte Licht auf ein Prisma fallen lässt und den gebrochenen Strahl durch ein Fernrohr betrachtet, so erhält man ein reines Farbenbild mit den Fraunhofer'schen Linien. In der Hälfte, welche von dem durch den Quarz gegangenen Lichte gebildet wird, fehlen aber diejenigen Strahlen, wel-

che von dem zweiten Nicol in der Stellung, welche er gerade hat, nicht durchgelassen werden, an der Stelle derselben befindet sich ein dunkler Streif, und wenn man den Nicol weiter dreht, wandert jener dunkle Streif durch das Spectrum. Es ist somit leicht, den Drehungswinkel der Polarisationsebene für bestimmte Strahlen, wie sie z. B. den einzelnen Fraunhofer'schen Linien entsprechen, zu finden. Die folgende Tabelle enthält diese Drehungswinkel für eine Quarzplatte von 1mm Dicke.

Strahlen	Drehungswinkel $= \alpha$	Wellenlängen		Producte [1])	
		in der Luft $= \lambda$	im Quarze $= \lambda'$	$\alpha \lambda^2$	$\alpha \lambda'^2$
B	15°,30	0,0006878mm	0,0004462mm	72,38	30,5
C	17, 24	0,0006564	0,0004257	74,29	31,25
D	21, 67	0,0005888	0,0003813	75,11	31,5
E	27, 46	0,0005260	0,0003400	75,96	31,7
F	32, 50	0,0004843	0,0003125	76,22	31,7
G	42, 20	0,0004291	0,0002761	77,70	32,2

Wie die Producte in den beiden letzten Columnen zeigen, verhalten sich die Drehungswinkel sehr nahe umgekehrt proportional dem Quadrate der Wellenlängen der betreffenden Farbenstrahlen.

Uebrigens wachsen die Drehungswinkel der Polarisationsebenen im Verhältniss der Dicken der Quarzplatten. Wenn man daher findet, dass die Polarisationsebene des mittleren gelben Strahls durch eine Quarzplatte von 3mm,75 Dicke um 90° gedreht wird, so wird der Drehungswinkel durch eine Platte von 1mm Dicke $\frac{90^0}{3,75} = 24^0$ betragen.

Nicht alle Quarzplatten drehen die Polarisationsebene in gleichem Sinne, man unterscheidet rechtsdrehende und linksdrehende Quarze; eine Platte von 3mm,75 Dicke der ersten Art dreht die Schwingungsebene des rothen Lichtes um 56° zur Rechten, eine Platte der zweiten Art um eben so viel zur Linken; wie dies in folgender Figur, in welcher eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Platte dicht untereinander gezeichnet sind, durch die Neigung der Linien *rr'* gegen die ursprüngliche Schwingungsrichtung *AA* angedeutet ist. Für die Drehungswinkel der übrigen Farbenstrahlen durch eine Platte von der gedachten Dicke sind folgende Werthe zu Grunde gelegt:

---

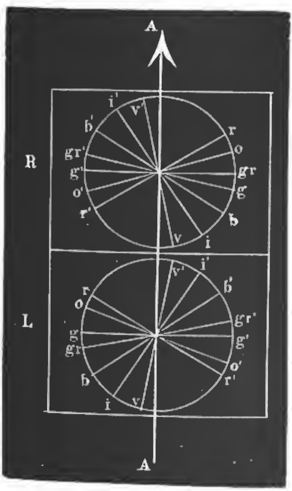
[1]) Diese Producte sind, um die Nullen fortlassen zu können, sämmtlich mit 10·000·000 multiplicirt.

Farben	Drehungswinkel	
	Platte von 1^{mm} Dicke	Platte von $3{,}75^{mm}$ Dicke
Mittleres Roth	15°	56°¼
„ Orange	19°	71°¼
„ Gelb	24°	90°
„ Grün	27°	101°¼
„ Blau	32°	120°
„ Indigo	38°	142°½
„ Violett	44°	165°

Die Schwingungsrichtung der verschiedenen Farbenstrahlen sind in der Figur 410 sowohl für die rechtsdrehende Platte *R*, als für die linksdrehende Platte *L*, durch die Linien *rr'*, *oo'*, *gg'* . . . angedeutet.

Es ist klar, dass wenn die Hauptschnitte beider Nicols zuerst parallel der Linie *AA* gestellt sind und man denjenigen des analysirenden Nicols nach der Rechten dreht, in der rechtsdrehenden Platte zunächst Roth, dann Orange, Gelb u. s. f. nach einander ins Maximum treten und daher vorherrschend in dem nach S. 416 abzuleitenden Mischtone zu sehen sind, während in der linksdrehenden Platte im Gegentheil zuerst Violett, dann Indigo, Blau u. s. f. ins Maximum tritt. Die Farben folgen also, bei Drehung des Nicols nach Rechts, in der rechtsdrehenden Platte in der Ordnung, wie man sie gewöhnlich bei Beschreibung des Spectrums aufzählt, von den weniger brechbaren nach den brechbareren hin. Bei der linksdrehenden Platte folgen sie in umgekehrter Ordnung. Gerade entgegengesetzt würden die Erscheinungen bei einer Drehung des analysirenden Nicols nach Links sein.

Fig. 410.



Wegen ihrer praktischen Anwendung verdient die erwähnte, aus rechts- und linksdrehendem Quarze zusammengesetzte Doppelplatte noch eine nähere Betrachtung. Wenn beide Nicols parallel gestellt sind, so muss der Farbenton, wie sich aus der Fig. 410 ergiebt, ein vorzugsweise aus

Violett, Indigo und Roth gemischtes Purpur sein; Orange und Blau gehen nur wenig, Gelb und Grün fast gar nicht in die Mischung ein. Dieser Farbenton hat das Eigenthümliche, dass äusserst kleine Aenderungen in der Stellung des Nicol schon eine sehr merkliche Veränderung der Färbung hervorbringen, mehr wie bei jeder anderen Farbe, welche eine Quarzplatte im Polarisationsapparate zeigt. Er hat daher den Namen des empfindlichen Farbentones (*couleur sensible*) oder auch der Uebergangsfarbe (*teinte de passage*) erhalten. Eine Verbindung zweier entgegengesetzt drehenden Platten von 3,75^{mm} Dicke ist darum vorzüglich brauchbar, um zu beurtheilen, ob der analysirende Nicol seine anfängliche Parallelstellung beibehalten oder wieder angenommen hat, weil die geringste Abweichung eine Farbenänderung, und zwar in beiden Plattenhälften in entgegengesetztem Sinne, hervorruft, indem die eine in Roth, die andere in Blau übergeht. Es ist, wie man aus Fig. 410 entnimmt, das Auftreten der Uebergangsfarbe gleichbedeutend mit einer Drehung der Schwingungsebene des gelben Strahles um 90°. Auch bei Anwendung von homogenem, z. B. von rothem Lichte, kann die Doppelplatte noch zur Erhöhung der Genauigkeit in der Einstellung des Ocularnicols dienen. Die ungleiche Drehung in der oberen und unteren Plattenhälfte drückt sich in diesem Falle durch einen Intensitätsunterschied aus, welcher vor dem Einbringen der circularpolarisirenden Flüssigkeit bei parallel gestellten Nicols nicht stattfand, Fig. 411 und 412. Man hat, um die durch die Flüssigkeit bewirkte Drehung zu messen, den Ocularnicol soweit zu drehen, bis die Gleichheit der Intensität in beiden Plattenhälften wieder hergestellt ist.

Fig. 411.

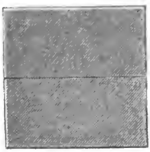
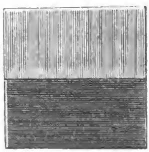


Fig. 412.



Wie S. 52 erwähnt wurde, kommen in Verbindung mit der gewöhnlichen Form des Quarzes (sechsseitige Säule in sechsseitigen Pyramiden endigend) noch Abstumpfungsflächen der von zwei Säulen- mit zwei Pyramidenflächen gebildeten Ecken vor; und zwar nur zum vierten Theil der Zahl, welche zu einer holoëdrischen Combination erforderlich wäre. Diese tetartoëdrischen Flächen sind, wie die hier folgenden Fig. 413 und 414 zeigen, nicht an allen Quarzkrystallen in gleicher Weise angebracht; sie erscheinen an manchen Individuen in Beziehung auf die prismatischen Säulenflächen rechts Oben und links Unten, an anderen dagegen links Oben und rechts Unten. Obgleich alle übrigen physikalischen Eigenschaften der Quarze von diesen beiden nicht congruenten Formen identisch sind, so steht doch das oben erörterte optische Verhalten in bestimmter Beziehung zu der Lage der kleinen Abstumpfungsflächen. Die erste der beiden Quarzarten ist constant linksdrehend, die zweite rechtsdrehend.

Quarz, welcher in kochendem Kali gelöst, oder vor dem Knallgasgebläse geschmolzen wurde, zeigte keine Spur von Circularpolarisation mehr, so wenig, wie der Hyalith, Opal und andere amorphe Kieselsäure

eine Einwirkung auf das polarisirte Licht äussern. Diese Einwirkung scheint also beim Quarze durch die krystallinische Structur wesentlich

Fig. 413.

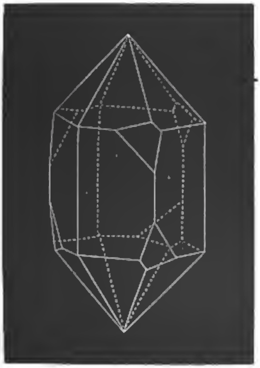
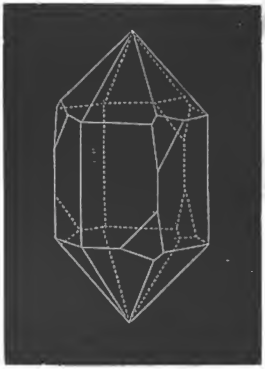


Fig. 414.



bedingt zu sein. Dasselbe gilt von einigen Krystallen des regulären Systems, bei welchen in neuerer Zeit circularpolarisirende Eigenschaften wahrgenommen worden sind, wenn auch in weit geringerem quantitativen Verhältniss, als beim Quarz, wie folgende Zahlen zeigen:

	Ablenkung der Polarisationsebene des gelben Strahles durch eine Platte von 3,75 Millim. Dicke:
Quarz	24,0°
Chlorsaures Natron	3,7°
Bromsaures Natron	2,8°
Essigs. Uranoxyd-Natron	1,8°

Auch bei diesen Krystallen kommen symmetrische (nicht congruente) Hemiëdrieen vor (vergl. für das chlorsaure Natron die Fig. 116 und Fig. 117 S. 48), in Verbindung mit entgegengesetzter Drehung der Polarisationsebene. Die Lösungen dieser Substanzen zeigen nicht die geringste Einwirkung auf das polarisirte Licht.

Circularpolarisation bei Körpern organischen Ursprungs. — Eine grosse Anzahl organischer Verbindungen besitzt das Vermögen, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Die Gesetzmässigkeiten der Erscheinung sind die nämlichen, wie beim Quarz, insofern die Drehungswinkel der Dicke der durchlaufenen Schicht proportional sind und die Zerstreuung der verschiedenfarbigen Polarisationsebenen nahezu im umgekehrten Verhältniss des Quadrates der Wellenlängen erfolgt. Nur darin besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Drehungsvermögen der oben angeführten unorganischen und der organischen Substanzen, dass letztere es im gelösten Zustande besitzen, dass dieses Vermögen daher bei den organischen Substanzen nicht auf

einer krystallinischen Aggregation der Theilchen [1]) beruht, sondern eine den Molekülen inhärirende Eigenschaft ist. Das Terpentinöl, welches die Polarisationsebene zur Linken dreht, besitzt diese Eigenschaft selbst noch in Dampfform. Eine 2 Meter lange Säule von Terpentinöldampf äussert eine merkliche Wirkung auf das polarisirte Licht. — Beispielsweise führen wir die folgenden optisch wirksamen Substanzen an:

Rechtsdrehend:	Linksdrehend:
Rohrzucker	Fruchtzucker
Traubenzucker	Stärke
Stärkezucker	Albumin
Harnzucker	Amygdalin
Milchzucker	Chinin
Dextrin	Nicotin
Kampher	Santonin
Asparagin	Jalappin
Cinchonin	Phloridzin
Chinidin	Strychnin
Narcotin	Brucin
Hämatoxylin	Morphin
Weinsäure	Codein
Kamphersäure	Aepfelsäure
Asparaginsäure	Amorphe Weinsäure (unter 22° C.)
Citronenöl	Traubensäure
Ricinusöl	Mandelsäure
Crotonöl.	Terpentinöl
	Cubebenöl
	Valerianöl
	Copaivabalsam.

Bis jetzt hat man das Drehungsvermögen nur an solchen organischen Verbindungen wahrnehmen können, welche unter dem Einfluss der Lebensthätigkeit gebildet oder aus Substanzen abgeleitet sind, welche diesen Ursprung haben. Keine der künstlich dargestellten organischen Verbindungen besitzt das Vermögen, die Polarisationsebene zu drehen, wenn sie auch in den meisten anderen physikalischen und in allen chemischen Eigenschaften ihrem natürlich vorkommenden Analogon gleich sein sollte. Die Asparaginsäure, welche die Polarisationsebene zur Rechten dreht, wenn sie aus Asparagin gewonnen wurde, kann bekanntlich aus saurem fumarsaurem, oder aus maleinsaurem Ammoniak künstlich dargestellt werden; sie ist dann optisch unwirksam und krystallisirt im monoklinometrischen System, während die Krystalle der optisch wirksamen As-

[1]) In den Krystallen der organischen Substanzen wird das Drehungsvermögen durch die doppeltbrechende Eigenschaft maskirt, wie z. B. bei dem Zucker, der Weinsäure. In amorphen Stücken zeigen diese Körper auch in starrem Zustande noch Circularpolarisation.

paraginsäure dem rhombischen System angehören. Aepfelsäure aus Asparaginsäure durch Einwirkung von Salpetersäure dargestellt, ist optisch wirksam oder unwirksam, je nachdem die angewendete Asparaginsäure es war.

Der specifisch moleculare Charakter des optischen Drehungsvermögens organischer Substanzen erhellt daraus, dass dasselbe sich in die Verbindungen eines optisch wirksamen Elementes mit unwirksamen überträgt. So findet man die optische Kraft des Kamphers in der Kamphersäure, in der Aethyl- und Methylkamphersäure, des Amgydalins in der Mandelsäure, des Asparagins in der Asparaginsäure und der aus dieser abgeleiteten Aepfelsäure, aller optisch wirksamen Säuren in ihren Salzen, der organischen Basen in ihren Verbindungen mit Säuren, wieder. Der quantitative Betrag des Drehungsvermögens bleibt indessen nicht ungeändert, wenn ein optisch wirksames Element chemische Verbindungen eingeht. Die drehende Kraft der Kamphersäure wird durch Zusatz von Kali bedeutend vermindert und dann durch Zusatz einer anderen Säure wieder hergestellt. Manchmal scheint selbst der Sinn der Drehung umgeändert zu werden. Der weinsaure Kalk, welcher in wässeriger Lösung rechtsdrehend ist, wird linksdrehend, wenn er in Salzsäure gelöst wird.

Ueberhaupt scheint die Aenderung des optischen Drehungsvermögens ein Maassstab für den Grad zu sein, bis zu welchem der Bestand eines complexen optisch wirksamen Moleküls bei dem Eintritt in eine chemische Verbindung erschüttert oder abgeändert wird. In einer so losen Verbindung, wie diejenige des Traubenzuckers mit Chlornatrium ist, findet sich die Drehungskraft des Zuckermoleküls ungeändert wieder; schwache chemische Kräfte, wie sie z. B. bei der Lösung von Weinsäure in Wasser thätig sind, welche zu dem stabilen Gleichgewichtszustande einer chemischen Verbindung in bestimmten Gewichtsverhältnissen gar nicht führen, üben auch nur geringen Einfluss auf die optische Drehkraft. Diejenige der Weinsäure erhöht sich bei Zusatz von Wasser und mehr noch bei Zusatz geringer Mengen der optisch unwirksamen Borsäure. — Auch die Temperatur muss begreiflicher Weise von Einfluss sein. Stücke amorpher Weinsäure z. B., welche bei 26° C. die Polarisationsebene ebensowohl wie die in Wasser gelöste Weinsäure zur Rechten drehen, zeigen bei 23° C. schon eine geringere Drehkraft, bei 22° C. hat dieselbe ihre Richtung geändert, bei 6° C. beobachtet man bereits eine sehr merkliche Drehung nach der Linken.

Wenn man Rohrzucker in Wasser löst, so tritt wenigstens unmittelbar (und auch auf Tage und Wochen) keine merkliche Aenderung in der Drehkraft des Zuckers ein. Eine Lösung von Rohrzucker in einer Säule von 100mm Länge dreht die Polarisationsebene um denselben Winkel, als dann, wenn sie durch Zusatz von Wasser auf die doppelte Länge gebracht worden ist. Die Zuckermoleküle sind in diesem Falle durch das indifferente Lösungsmittel nur in grössere Distanzen gerückt, der Strahl begegnet aber auf seinem Wege der nämlichen Zahl von Zuckermolekülen und hiervon allein ist die Wirkung abhängig. Ist daher ε der Ge-

halt an wirksamer Substanz in der Gewichtseinheit der Lösung, α der beobachtete Drehungswinkel für einen bestimmten Farbenstrahl, z. B. für die Uebergangsfarbe (vergl. S. 420), so würde $\frac{\alpha}{\varepsilon}$ der Drehungswinkel sein, wenn die ganze Säule ausschliesslich aus der optisch wirksamen Substanz bestände; da die Wirkung der Länge l der Säule proportional ist, so wäre $\frac{\alpha}{\varepsilon \, . \, l}$ die Drehung durch die Längeneinheit. Da nicht selten bei Lösungen Verdichtungen eintreten, so ist es zweckmässig, um ein von solchen Veränderungen unabhängiges Maass der optischen Drehkraft zu gewinnen, den Drehungswinkel, wie er aus der Beobachtung an einer Lösung gefunden wird, auf die Einheit der Dichte zu beziehen, also die Grösse $\frac{\alpha}{\varepsilon l}$ noch mit der Dichte δ der Lösung zu dividiren. Die Grösse $(\alpha) = \frac{\alpha}{\varepsilon . l . \delta}$ heisst die specifische Drehkraft der betreffenden Substanz, es ist die Drehung, welche die reine Substanz in der Längeneinheit bei einer hypothetischen Dichte 1 der Schwingungsebene der Uebergangsfarbe ertheilen würde.

Es dreht z. B. eine Lösung von 0,11 Gewichtstheilen Asparagin in 0,89 Thln. Salpetersäure in einer Säule von 20 Centimeter Länge die Schwingungsebene der Uebergangsfarbe um 8,8°. Die Dichte der Lösung ist $\delta = 1{,}13$; mithin ergiebt sich die specifische Rotationskraft des Asparagins für die Uebergangsfarbe:

$$(\alpha) = \frac{8{,}8^0}{0{,}11 \, . \, 20 \, . \, 1{,}13} = 3{,}54^0.$$

Eine Quarzplatte von 1 Centimeter Dicke dreht die Polarisationsebene der Uebergangsfarbe um 240° C. Es ist ferner $\delta = 2{,}65$, also

$$(\alpha) = \frac{240}{2{,}65} = 90{,}5^0.$$

Wenn in 1 Liter einer Lösung von Rohrzucker in destillirtem Wasser 164,7 Gramm Zucker enthalten sind, so entspricht dies, da für diese Lösung $\delta = 1{,}06$ ist, 0,155 Gewichtstheilen in der Gewichtseinheit der Lösung. Eine Säule von 20 Centimeter Länge dreht die Schwingungsebene der Uebergangsfarbe um 24°; es ist daher die specifische Rotationskraft des Rohrzuckers

$$(\alpha) = \frac{24}{0{,}155 \, . \, 20 \, . \, 1{,}06} = 7{,}3^0.$$

Für Traubenzucker ist dieser Werth = 6°, für Harnzucker = 5,3°, für Dextrin = 13,9°.

Wie bei den unorganischen Körpern, welche Circularpolarisation zeigen, so scheint auch bei den organischen, soweit diese in krystallisirtem Zustande beobachtet sind, entgegengesetzt hemiëdrische Ausbildung

mit entgegengesetzter Rotationskraft Hand in Hand zu gehen. Aus den Lösungen des traubensauren Natron-Ammoniaks und des traubensauren Natronkalis, welche optisch unwirksam sind, setzen sich entgegengesetzt hemiëdrische Krystalle ab, wie sie bezüglich des ersteren Salzes in den Figuren 135 und 136, S. 55, abgebildet sind. Sondert man diese Krystalle und löst die gleichgebildeten für sich auf, so drehen die beiden Lösungen die Polarisationsebene des Lichtes mit gleicher Stärke, aber im entgegengesetzten Sinne. Mischt man gleiche Gewichtsmengen beider Krystalle, so verhält sich die Lösung optisch neutral, wie vor der Krystallisation. Auch die aus beiden Hemiëdrieen abgeschiedenen Säuren verhalten sich optisch entgegengesetzt. Die rechtsdrehende Säure ist vollkommen identisch mit der Weinsäure, die linksdrehende verhält sich, bis auf den Gegensatz der circularpolarisirenden und krystallographischen Eigenschaften, jener vollkommen analog.

Sicher ist, dass alle Substanzen, welche optisches Drehungsvermögen besitzen und hemiëdrisch krystallisiren, immer in den beiden nicht congruenten (symmetrischen) Hemiëdrieen vorkommen. Das Amid der rechtsdrehenden und linksdrehenden Weinsäure, die Aminsäuren, welche sich von diesen Säuren ableiten, das weinsaure Cinchonin, das valeriansaure Morphin, das salzsaure Papaverin sind Belege für diesen Satz.

Gegen optisch unwirksame Körper verhalten sich diese krystallographischen und optischen Gegensätze der nämlichen Substanz in chemischer Beziehung ganz gleich. Mit optisch wirksamen Substanzen aber bilden sie Verbindungen, welche sich oft in der Zusammensetzung, öfter noch durch ungleiche Löslichkeit, ungleiches Verhalten in höherer Temperatur und ungleiche Krystallform unterscheiden. Zuweilen kommt eine Verbindung mit dem rechtsdrehenden Körper zu Stande, welche der linksdrehende nicht eingeht. Das rechtsdrehende saure weinsaure Ammoniak verbindet sich zu einem Doppelsalze mit dem optisch wirksamen sauren äpfelsauren Ammoniak, während das linksdrehende weinsaure Salz diese Verbindung nicht eingeht. Das Asparagin bildet mit der rechtsdrehenden Weinsäure eine schön krystallisirende Verbindung, mit der linksdrehenden Weinsäure nur eine syrupartige nicht krystallisirende Flüssigkeit.

Es mag bei dieser Gelegenheit erwähnt werden, dass die dunklen Wärmestrahlen sich in allen angeführten Phänomenen der Polarisation überhaupt und der Drehung der Polarisationsebene insbesondere den Lichtstrahlen vollkommen analog verhalten. — Wenn man eine Säule einer durchsichtigen Substanz, welche an und für sich optisch unwirksam ist, wie z. B. von Flintglas oder Wasser, von einem mächtigen elektrischen Strom umkreisen lässt, oder wenn man sie der Einwirkung eines kräftigen Magneten in der Art aussetzt, dass die Säulenaxe der Magnetaxe parallel gerichtet ist, so wird die Polarisationsebene eines durch die Säule fortgehenden geradelinig polarisirten Lichtstrahles gedreht. Wechselt man die Stromrichtung, so ändert sich auch der Sinn der Drehung.

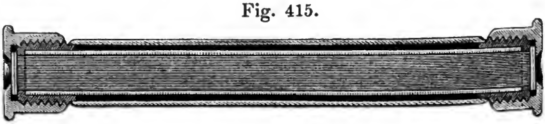
Die Stärke derselben ist der Stromkraft (vergl. unter Elektricität) proportional. Unterwirft man an und für sich schon circularpolarisirende Körper der Einwirkung des Stromes, so wird ihre Drehkraft, je nach der Richtung des Stromes, verstärkt oder geschwächt. Die Grösse der Ablenkung der verschiedenfarbigen Polarisationsebenen durch den Strom steht dann in demselben Verhältniss wie bei den durch die natürliche optische Kraft bewirkten Drehungen.

Saccharimeter. — Wenn man aus 164,71 Grammen reinen und trockenen Rohrzuckers 1 Liter wässeriger Lösung bereitet und mit der Lösung ein Glasrohr von 20 Centimeter Länge füllt, welches oben und unten mit sorgfältig aufgeschliffenen Spiegelplatten geschlossen ist, so wirkt diese Säule auf das polarisirte Licht genau so, wie eine rechtsdrehende Quarzplatte von 1^{mm} Dicke. Die Polarisationsebene des der Linie C entsprechenden rothen Strahles wird um $15{,}3^0$ gedreht. Hätte man nur die Hälfte der obigen Quantität Zucker in 1 Liter Wasser gelöst, so würde unter sonst gleichen Umständen der Drehungswinkel auch nur halb so gross sein, überhaupt ist die Drehung dem Zuckergehalte proportional, und wenn man sich daher mittelst eines am Spectrum geprüften rothen Glases rothes Licht von der Brechbarkeit der Linie C verschafft hat, so reicht eine Messung des Drehungswinkels der Polarisationsebene hin, um den Zuckergehalt zu bestimmen. Gesetzt, man habe bei Anwendung einer Säule in reinem Wasser gelösten Rohrzuckers von 20 Cubikmeter Länge eine Drehung der Polarisationsebene des rothen Strahles von α^0 gefunden, so enthält 1 Liter der Lösung:

$$\frac{\alpha}{15{,}2} \cdot 164{,}71$$

Gramme Zucker. Man bedient sich zu diesen Messungen eines Glasrohres, welches, wie Fig. 415 zeigt, zur Abhaltung fremden Lichtes mit einer Hülle

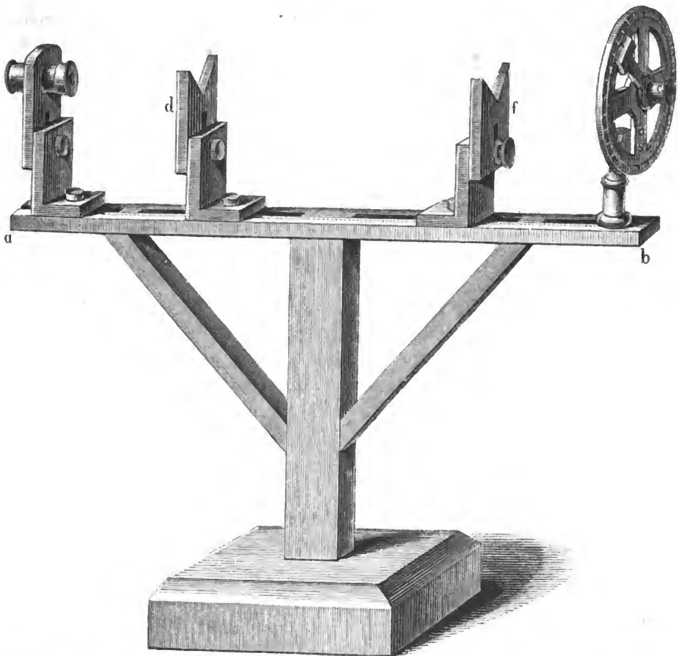
Fig. 415.



von Messing oder Holz umgeben und mit angekitteten Schraubengewinden versehen ist, damit die Spiegelglasplättchen an die Enden fest angedrückt werden können. Nachdem die Zuckerlösung eingefüllt ist, wird das Rohr in horizontaler Richtung auf das in Fig. 416 abgebildete Stativ eines aus zwei Nicol'schen Prismen bestehenden Polarisationsapparates aufgelegt. Die Axe des Instrumentes ist nach der weissen Flamme einer Lampe mit doppeltem Luftzuge gerichtet und ein rothes Glas an einer beliebigen Stelle eingeschaltet, damit man es nur mit Licht von Einer Brechbarkeit zu thun hat. Waren vor der Einsenkung der Zuckersäule die Hauptschnitte des Nicols unter 90^0 gekreuzt, also das Feld dunkel,

so muss man nach der Einsenkung der Zuckerlösung den Ocularnicol *c* um einen gewissen Winkel zur Rechten drehen, um das Feld wieder

Fig. 416.



vollständig zu verdunkeln. Zur Messung dieses Winkels dient ein mit dem Nicol verbundener Zeiger, welcher sich auf einer an dem Stativ befestigten Kreistheilung hinbewegt. Wenn man mit diesem einfachen Apparate einigermaassen genaue Resultate erhalten will, so ist es erforderlich, dass der Beobachter jedes andere Licht, als das durch den Apparat gehende, von sich abschliesst, damit das Auge für die Wahrnehmung der letzten Spuren von Helligkeit im Sehfelde empfindlich ist.

Wie für die Bestimmung des Zuckergehaltes einer Rohrzuckerlösung, so kann der nämliche Apparat zur Messung des Gehaltes einer Lösung an einer beliebigen optisch wirksamen Substanz dienen, jedoch nur unter den folgenden drei Voraussetzungen:

1) dass die Lösung nur Eine optisch wirksame Substanz enthalte,

2) dass man sicher sei, dass für die betreffende Substanz ein proportionales Verhältniss zwischen der in der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge und der Stärke der Drehung bestehe,

3) dass man für Einen Concentrationsgrad die Drehung der Polarisationsebene des rothen Strahles kenne.

In der That ist die Bestimmung des Procentgehaltes der Milch an Milchzucker, des Harns an Harnzucker, des Serums an Albumin etc. auf optischem Wege schon ausgeführt worden. Der häufigsten Anwendung des Instrumentes, welcher dasselbe seinen Namen Saccharimeter verdankt, nämlich der Bestimmung der Menge an krystallisirbarem Zucker in beliebigen aus Pflanzen gewonnenen Zuckersäften, in Melassen etc. stellt sich indessen eine Schwierigkeit insofern in den Weg, als ausser dem krystallisirbaren Zucker noch andere optisch wirksame Substanzen, möglicher Weise links drehender unkrystallisirbarer Zucker, sogenannter Fruchtzucker, in jenen Gemengen vorkommen können. Der Saccharimeter zeigt dann nur die Summe der Wirkungen der einzelnen Elemente an, diejenige der rechtsdrehenden Körper als positiv, diejenige der linksdrehenden als negativ angenommen.

Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit kommt die Eigenschaft des krystallisirbaren Zuckers zu statten, durch Erhitzen mit Säuren in Fruchtzucker überzugehen, während hierdurch das Drehungsvermögen der übrigen in den gedachten Mischungen enthaltenen optisch wirksamen Substanzen keine Aenderung erleidet. Wenn man das Drehungsvermögen des Rohrzuckers gleich 100 annimmt, so ist für eine Temperatur von etwa 12° C. dasjenige des aus ihm entstandenen Fruchtzuckers nach der Umwandlung

durch	Schwefelsäure	= 42
„	Salpetersäure	= 40
„	Salzsäure	= 38

Während das Drehungsvermögen des Rohrzuckers mit der Temperatur sich nicht merklich ändert, nimmt dasjenige des Fruchtzuckers bei steigender Temperatur entschieden ab; es nimmt z. B., wenn die Umwandlung durch Erhitzen mit Salzsäure bis auf 68° C. geschah, bei den möglicher Weise vorkommenden Beobachtungstemperaturen die folgenden Werthe an:

Temperatur:	10°	15°	20°	25°	30°	35°
Drehungsvermögen (Rohrzucker = 100)	39	36	34	31,5	29	26,5

Für jeden Grad, um welchen der in einer Lösung enthaltene krystallisirbare Zucker die Polarisationsebene zur Rechten ablenkt, wird der durch Umwandlung mittelst Salzsäure gebildete Fruchtzucker (15° C. Temperatur vorausgesetzt) die Polarisationsebene um 0,36° zur Linken drehen, also der Unterschied im Stande des Nicols vor und nach der Umwandlung = 1,36° betragen. Aus 164,71 Gramm Rohrzucker 1 Liter wässeriger Lösung bereitet und die Lösung in einer Säule von 20 Centimeter Länge angewendet, giebt eine Drehung der Polarisationsebene des rothen Strahles um 15,3°. Setzt man nun zu 20 Raumthei-

len der Lösung zwei Raumtheile reine Salzsäure und erhitzt auf 68°C., so muss man die Flüssigkeit, nachdem sie auf 15° C. erkaltet ist, in einer Säule von 22 Centimeter Länge in den Polarisationsapparat bringen, damit ungeachtet der durch die Säure bewirkten Verdünnnng die gleiche Anzahl von Zuckeratomen zur Wirksamkeit gelange, wie es sein muss, wenn die Werthe vergleichbar sein sollen. Man wird alsdann eine Ablenkung der Polarisationsebene des rothen Strahles zur Linken von 0,36 . 15,3° = 5,5°, im Ganzen also einen Unterschied im Stande des Nicols bei den beiden Ablesungen von 20,8° beobachten. Gesetzt man habe aus 164,71 Grammen eines zuckerhaltigen Gemenges 1 Liter Lösung bereitet, diese den beschriebenen Operationen unterworfen, und man beobachte dann bei 15° C. einen Unterschied im Stande des Nicols vor und nach der Umwandlung von 5,2°, so waren in dem Gemenge

$$\frac{5,2}{20,8}\ 164,71 = 41,2 \text{ Gramme}$$

krystallisirbaren Zuckers enthalten.

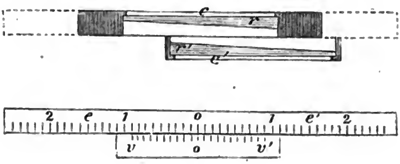
In dem Falle, dass das Gemenge Traubenzucker und Stärkezucker enthalten sollte, müsste die Lösung von der saccharimetrischen Probe auf 80°C. erhitzt werden, weil das Drehungsvermögen jener Zuckerarten nach der Auflösung sich längere Zeit noch merklich ändert, durch die höhere Temperatur aber der stationäre Minimumswerth rasch herbeigeführt wird. Auch der Rohrzucker scheint bei längerem Stehen in wässeriger Lösung an seiner drehenden Kraft zu verlieren, nach einigen Beobachtern soll diese endlich ganz verschwinden und der Zucker zuletzt in linksdrehenden übergehen. Die Abnahme wird aber erst nach Monaten merklich, so dass in dem kurzen Zeitraume einer saccharimetrischen Probe kein aus dieser Quelle stammender Fehler zu befürchten ist.

Es ist schon oben angeführt worden, dass die Bestimmung des Drehungswinkels, bei welchem das Feld das Minimum der Helligkeit hat, immer etwas unsicher bleibt. Man hat es darum vorgezogen, das rothe Glas aus dem Saccharimeter wegzulassen und statt dessen die aus rechts- und linksdrehendem Quarze combinirte Doppelplatte von 3,75^{mm} Dicke einzuschalten und die beiden Nicols beim Beginn des Versuches parallel zu stellen. Man hat dann bei Anwendung weissen Lichtes die Uebergangsfarbe, und wenn eine farblose Lösung einer optisch wirksamen Substanz eingeschaltet wird, färben sich die beiden Hälften der Doppelplatte, nach S. 420, ungleich, weil die Drehungswinkel der verschiedenfarbigen Polarisationsebenen, welche die eine Hälfte der Quarzplatte bewirkte, durch die Lösung vergrössert, die der anderen Hälfte vermindert werden. Wenn die Lösung nur eine schwache drehende Kraft besitzt, so wird es durch eine entsprechende Drehung des Ocularnicols gelingen, beide Plattenhälften gleichzeitig wieder auf die Uebergangsfarbe zu bringen, und man hat damit zugleich die Drehung der Polarisationsebene, welche die Lösung diesem Farbenstrahle ertheilte, gemessen.

Ist aber die Drehung durch die Lösung einigermaassen beträchtlich, wie dies z. B. bei concentrirteren Zuckerlösungen der Fall ist, so ist es unmöglich, allein durch eine Drehung des Nicols beiden Hälften des Feldes wieder gleiche Farbe zu geben. Die Gleichheit der Färbung wird durch den Umstand bedingt, dass der Hauptschnitt des Nicols den Winkel der rechts- und linksgedrehten Polarisationsebenen jeder einzelnen Farbe halbirt, wie es vor Einsenkung der Lösung in den Apparat bei Parallelstellung des Nicols in der That der Fall war. Wenn die Lösung die Drehung der Polarisationsebene des rothen Strahles durch die eine Plattenhälfte z. B. um 1⁰ verstärkt, diejenige der anderen Hälfte um 1⁰ vermindert, so müsste man den Nicol um 1⁰ drehen, um wieder gleiche Intensität des rothen Lichtes auf beiden Hälften zu haben. Wegen der mit der Brechbarkeit wachsenden Drehung aber wird der Drehungswinkel des blauen Strahles z. B. um etwa 3⁰ einerseits vergrössert, andererseits verkleinert sein, und um diesen Strahl wieder auf beiden Hälften des Sehfeldes zu gleicher Intensität zu bringen, bedürfte es einer Drehung des Nicols um 3⁰. Es giebt also unter diesen Umständen keine Stellung des Ocularnicols mehr, durch welche auf beiden Plattenhälften die rothen Strahlen sowohl als die blauen auf gleiche Intensität gebracht werden könnten.

Um dennoch die Wiederherstellung der Uebergangsfarbe auf beiden Plattenhälften möglich zu machen, ist dem Instrumente als letzte Vervollkommnung der Compensator zugefügt worden. Derselbe besteht aus zwei prismatischen Quarzplatten, wie r und r', Fig. 417, deren Flächen c und c' rechtwinkelig auf der Säulenaxe des Quarzes stehen, während die gegenüberliegenden geneigten Flächen gleiche Winkel mit dieser Axe bilden. Mittelst eines Triebwerkes kann das eine Prisma so an dem anderen hingeschoben werden, dass beide zusammen eine Platte von veränderlicher Dicke repräsentiren. Die Fassung des einen Prisma trägt eine Theilung, die des anderen einen Indexstrich oder einen Nonius, und eine Verschiebung des Indexstriches oder der Nulllinie des Nonius um 100 Einheiten der Theilung entspricht einer Zunahme der Plattendicke von 1 Millimeter. Gesetzt die Prismen bestehen aus linksdrehendem Quarze und es sei ausserdem noch eine parallelflächige Platte von rechtsdrehendem Quarze zugefügt, gerade von derjenigen Dicke, wie sie die beiden Compensatorprismen zusammen haben, wenn der Indexstrich auf 0 der Theilung einsteht, so compensirt sich bei dieser Stellung die optische Wirkung des Systems völlig; dasselbe ist bezüglich der Richtung der Polarisationsebenen so gut wie nicht vorhanden. Ist die gleichmässige

Fig. 417.



Färbung der oben erwähnten Doppelplatte durch Parallelstellung der Nicols hergestellt und wird nun eine Säule von optisch wirksamer, etwa rechtsdrehender Flüssigkeit eingesenkt, so kann der Farbenunterschied der Doppelplatte völlig dadurch wieder aufgehoben werden, dass man durch Bewegung des Triebwerkes am Compensator der linksdrehenden Platte, welche die Combination der beiden Prismen repräsentirt, eine grössere Dicke giebt. Gesetzt man habe den Index um 18 Theile fortschieben müssen, um die drehende Wirkung der Flüssigkeit durch die entgegengesetzte der Compensatorplatten aufzuheben, so ist die Wirkung der flüssigen Säule gleich derjenigen einer Quarzschicht von $^{18}/_{100}$ Millimeter Dicke. Dies entspricht z. B. einer Drehung der Polarisationsebene des rothen Strahles um $15{,}3^0 \cdot {}^{18}/_{100} = 2^3/_4{}^0$.

Wenn man 164,71 Gramme einer zuckerhaltigen Substanz in so viel Wasser löst, dass das Volumen der Lösung 1 Liter beträgt, wenn man die Lösung in einer Säule von 20 Centimeter Länge in den Apparat senkt, und wenn endlich 100 Theile am Compensator einer Dicke von 1^{mm} Quarz entsprechen, kann man sich der folgenden Tafel bei der Saccharimetrie bedienen.

Summe der Ablesungen vor und nach der Umwandlung des Zuckers, wenn die letztere Ablesung gemacht wurde bei						Gehalt	
10°	15°	20°	25°	30°	35°	in Proc.	in 1 Liter Flüssigkeit in Grm.
1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1	1,64
13,9	13,6	13,4	13,1	12,9	12,6	10	16,47
27,8	27,3	26,8	26,3	25,8	25,3	20	32,94
41,7	40,9	40,2	39,4	38,7	37,9	30	49,41
55,6	54,6	53,6	52,6	51,6	50,6	40	65,88
69,5	68,2	67,0	65,7	64,5	63,2	50	82,35
83,4	81,9	80,4	78,9	77,4	75,9	60	98,82
97,3	95,5	93,8	92,0	90,3	88,5	70	115,29
111,2	109,2	107,2	105,2	103,2	101,2	80	131,76
125,1	122,8	120,6	118,3	116,1	113,9	90	148,23
139,0	136,5	134,0	131,5	129,0	126,5	100	164,71
152,9	150,1	147,4	144,6	141,9	139,1	110	181,18
166,8	163,8	160,8	157,8	154,8	151,8	120	197,65
180,7	177,4	174,2	170,9	167,7	164,4	130	214,21

Hat man es mit einer Lösung zu thun, welche ausser krystallisirbarem Zucker keine andere optisch wirksame Substanz enthält, so giebt die letzte Spalte die Gewichtsmenge Zucker in 1 Liter Lösung an, wenn man

an dem Compensator die in der vorletzten Spalte enthaltenen Zahlen abgelesen hat. Ist dagegen, wegen der Gegenwart noch anderer optisch wirksamer Substanzen, die Umwandlung des Zuckers nöthig geworden, so hat man zwei Ablesungen zu machen, welche man addirt, wenn sie (wie dies gewöhnlich der Fall sein wird) auf verschiedene Seiten der Nulllinie fallen, oder abzieht, wenn sie auf der nämlichen Seite der Nulllinie vorkommen. Die Summe oder Differenz hat man in derjenigen der sechs ersten Spalten obiger Tabelle aufzusuchen, über welcher die der Beobachtungstemperatur am nächsten kommende Zahl als Ueberschrift steht. Die entsprechende Zahl der letzten Verticalcolumne giebt dann die Gewichtsmenge Zucker in 1 Liter Lösung an.

Doppelte Brechung.

1) Die Körper, welche im **regulären** Systeme krystallisiren, verhalten sich im Allgemeinen gegen das Licht ebenso wie amorphe Substanzen, insbesondere entspricht Einem einfallenden auch immer nur Ein gebrochener Strahl. Wie die Materie, aus welcher ein regulärer Krystall besteht, in jeder beliebigen Richtung die nämlichen Eigenschaften zeigt, gleiche Elasticität, gleiche Wärmeleitungsfähigkeit, gleiche Ausdehnung durch die Wärme, so scheint auch der in den Zwischenräumen der Atome gelagerte Aether bei diesen Körpern unter jeder Neigung gegen die Krystallaxen gleiche Elasticität und Dichte zu besitzen; ein Lichtstrahl pflanzt sich nach allen Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit fort. Ein einziger Brechungscoëfficient charakterisirt daher einen regulären Krystall in Rücksicht auf einen bestimmten homogenen Farbenstrahl in optischer Bezeiehung vollkommen.

2) Die Krystalle des **quadratischen** und diejenigen des **hexagonalen** Systemes bilden zusammen eine zweite Classe optischer Mittel. Die Elasticität des Aethers hat bei diesen Körpern in allen Richtungen rechtwinkelig zur krystallographischen Hauptaxe einen gleichen, in Richtung dieser Axe selbst aber entweder einen grösseren oder einen kleineren Werth. In den mittleren Richtungen findet ein allmäliger Uebergang von der Elasticität der Hauptaxe zu derjenigen der Basis*) statt. Wenn in einen solchen Krystall ein gewöhnlicher Lichtstrahl eindringt, so werden dessen Schwingungen, wie die Erfahrung lehrt, jedesmal in zwei geradelinig polarisirte Systeme zerlegt; die Schwingungen des einen Systemes erfolgen in der durch den Strahl und die Hauptaxe gelegten Ebene, dem sogenannten **Hauptschnitte**, diejenigen des anderen Systemes rechtwinkelig zum Hauptschnitte. Da diese Schwingungen ungleiche Elasticität ins Spiel setzen, und darum mit ungleicher Geschwin-

*) Unter Basis ist die Ebene verstanden, welche die beiden Nebenaxen eines quadratischen, oder die drei Nebenaxen eines hexagonalen Krystalls enthält (vergl. S. 19 und 26).

digkeit sich fortpflanzen, so werden sie auch ungleich stark gebrochen (S. 395). Nur in dem einzigen Falle, wenn ein Strahl gerade in der Richtung der krystallograpischen Hauptaxe fortgeht, setzen die Transversalschwingungen, welche sämmtlich parallel der Basis erfolgen, alle eine gleiche Elasticität ins Spiel. Es ist darum weder ein Grund für eine Spaltung in zwei geradelinig polarisirte Systeme, noch auch für die Doppelbrechung vorhanden. Diese einzige Richtung, in welcher ein Lichtstrahl einen Krystall des quadratischen oder des hexagonalen Systems durchdringen kann, ohne doppelt gebrochen zu werden, wird die optische Axe genannt; die in jenen Systemen krystallisirenden Körper heissen optisch einaxige Mittel. Ist die optische Axe die Richtung der kleinsten Elasticität des Aethers, so heisst das Mittel optisch positiv (z. B. der Quarz); optisch negativ dagegen, wenn die Elasticität in Richtung der optischen Axe grösser ist, als in Richtung der Basis (wie z. B. beim Kalkspath).

Wenn ein gewöhnlicher Lichtstrahl in ein optisch einaxiges Mittel eindringt und sich in zwei geradelinig polarisirte Systeme zu spalten beginnt, so setzt das rechtwinkelig gegen den Hauptschnitt schwingende System, da bei ihm die Schwingungsrichtung immer parallel der Basis ist, auch unter allen Umständen die nämliche Elasticität ins Spiel, dieser Strahl hat mithin unter allen Neigungen gegen die Krystallaxe gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit, oder, was auf das Nämliche herauskommt, denselben Brechungscoëfficienten. Es wird daher dieser Strahl der ordentlich gebrochene genannt. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des zweiten Systemes, welches im Hauptschnitte schwingt, unterscheidet sich von derjenigen des ersten am meisten, wenn der Strahl rechtwinkelig gegen die optische Axe den Krystall durchdringt. Je mehr er dagegen der Richtung der optischen Axe sich nähert, desto näher wird sein Brechungscoëfficient mit demjenigen des ordentlichen Strahles übereinstimmen. Eben wegen des wechselnden Brechungscoëfficienten heisst der zweite, im Hauptschnitte schwingende Strahl der ausserordentlich gebrochene.

Zur vollständigen Charakteristik eines optisch einaxigen Mittels genügt es, ein Prisma aus demselben so zu schneiden, dass die brechende Kante parallel der optischen Axe liegt, einen Strahl rechtwinkelig gegen diese Richtung im Minimum der Ablenkung (vergl. S. 356) durchgehen zu lassen und die beiden Brechungscoëfficienten zu bestimmen. Man sieht dann zwei Farbenspectra; das ordentlich gebrochene verschwindet, wenn man durch einen Nicol sieht, dessen Hauptschnitt der optischen Axe des Prisma parallel gehalten wird, das ausserordentlich gebrochene, wenn der Hauptschnitt des Nicols senkrecht zur optischen Axe gerichtet ist. Bei optisch positiven Körpern ist der ausserordentliche Strahl der stärker gebrochene, weil die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Systemes, welches die geringere Elasticität in Richtung der Axe ins Spiel setzt, die kleinste ist (vergl. S. 401). Bei optisch negativen Krystallen findet das

Umgekehrte statt. Die beiden Brechungscoëfficienten, welche man unter den oben angegebenen Umständen erhält, charakterisiren den betreffenden Körper vollständig, da der eine dem Quadrate der Elasticität des Aethers in Richtung der Axe, der andere dem Quadrate der Elasticität in Richtung der Basis umgekehrt proportional ist. Es folgen hier beispielsweise die Brechungscoëfficienten einiger optisch einaxigen Körper:

Positive Krystalle.		Negative Krystalle.	
Quadratisches System.			
Zirkon	$o = 1{,}961$	Kupferchlorid-Chlor-	
	$e = 2{,}015$	ammonium	$o = 1{,}744$
			$e = 1{,}724$
Hexagonales System.			
Bergkrystall	$o = 1{,}546$	Kalkspath	$o = 1{,}661$
	$e = 1{,}555$		$e = 1{,}487$
Schwefelsaures Kali .	$o = 1{,}493$	Weisser Turmalin. .	$o = 1{,}6366$
	$e = 1{,}502$		$e = 1{,}6193$

Es bedeutet o den Brechungscoëfficienten für den ordentlichen, e für den ausserordentlichen Strahl. Bei den positiven Krystallen ist e grösser als o, bei den negativen o grösser als e. Es wird unten gezeigt werden, dass die Farben, welche rechtwinkelig zur optischen Axe geschnittene Platten optisch einaxiger Körper im polarisirten Lichte zeigen, ein Mittel an die Hand geben, über die positive oder negative Natur eines Krystalls auch ohne Messung der beiden charakteristischen Brechungscoëfficienten zu entscheiden.

3) Verwickelter sind die Erscheinungen der Lichtbrechung in den Krystallen des **rhombischen**, und der **schiefaxigen** Systeme. Bei allen ist die Elasticität des Aethers nach drei zueinander rechtwinkeligen Richtungen ungleich, aber nur bei den Krystallen des rhombischen Systemes fallen die Richtungen der Elasticitätsaxen mit denjenigen der Krystallaxen zusammen, bei den monoklinometrischen Krystallen liegt eine der Elasticitätsaxen der Orthodiagonale (vergl. S. 35) parallel, die anderen fallen in die Ebene des klinodiagonalen Hauptschnittes, bei den triklinometrischen Krystallen lässt sich über die Orientirung der drei Elasticitätsaxen gegen die Krystallaxen nichts Allgemeines angeben. Die Krystalle der drei Systeme haben aber das miteinander gemein, dass sie zwei Richtungen besitzen, nach welchen sich Lichtwellen fortpflanzen können, ohne in zwei rechtwinkelig gegeneinander polarisirte Systeme zerlegt und doppelt gebrochen zu werden. Diese Richtungen heissen **optische Axen**, die Krystalle der drei genannten Systeme sind also **optisch zweiaxig**. Die Linie, welche den spitzen Winkel der optischen Axen halbirt, wird **Mittellinie** (M), die Halbirungslinie des stumpfen Winkels der optischen Axen **Supplementarlinie** (S), die zu der Ebene der optischen Axen senkrecht stehende Linie **Normale** (N) genannt.

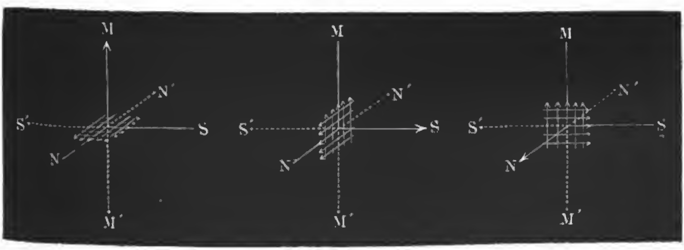
Die Normale ist bei allen optisch zweiaxigen Körpern die Axe der mittleren Elasticität. Fällt die Mittellinie mit der Axe der kleinsten Elasticität zusammen, so heisst der Krystall, analog mit den entsprechenden einaxigen, optisch positiv; wenn dagegen die Mittellinie parallel der Axe der grössten Elasticität gerichtet ist, so nähert sich der Krystall bezüglich der Beschaffenheit des Lichtäthers der Natur der negativen optisch einaxigen Substanzen und heisst darum ebenfalls optisch negativ.

Lichtwellen, welche sich durch ein optisch zweiaxiges Mittel in irgend einer anderen Richtung, als gerade derjenigen einer optischen Axe fortpflanzen, werden immer in zwei zueinander rechtwinkelig geradelinig polarisirte Systeme zerlegt und doppelt gebrochen.

Der Unterschied von den optisch einaxigen Krystallen besteht aber darin, dass keiner der in einem zweiaxigen Krystall gebrochenen Strahlen einen von der Richtung unabhängigen constanten Brechungscoëfficienten hat, also keiner eigentlich die ordentliche Brechung erleidet. Dessenungeachtet ist es üblich geworden, bei den positiven Krystallen den stärker gebrochenen Strahl den ausserordentlichen, den schwächer gebrochenen den ordentlichen Strahl zu nennen; während bei den negativen Krystallen die Benennungen den umgekehrten Sinn haben.

Mittelst der Farbenerscheinungen, welche Platten zweiaxiger Krystalle im polarisirten Lichte zeigen, und welche unten näher beschrieben werden, erhält man Aufschluss über die Lage der optischen Axen. Wenn diese bekannt ist, leitet sich die Lage der Elasticitätsaxen leicht daraus her. Es seien in Fig. 418 *MM'* (Mittellinie), *SS'* (Supplementarlinie)

Fig. 418.



NN' (Normale) die drei Elasticitätsaxen, so gilt allgemein der Satz, dass paralleles Licht oder eine ebene Welle, welche sich längs einer der drei Axen fortpflanzt, jedesmal in zwei geradelinig polarisirte Systeme zerlegt wird, welche parallel den beiden anderen Axen schwingen. Die folgende Uebersicht giebt an, welche Elasticitäten die in Richtung der drei Axen fortschreitenden Wellen bei positiven und negativen Krystallen ins Spiel setzen, und welches das hiervon abhängige Verhältniss der Brechung ist.

	Die Wellen gehen fort in der Richtung	Die Schwingungen sind gerichtet nach	Erregte Elasticität	Stärke der Brechung	Brechungscoëfficient
Optisch positive Krystalle	*M*	*S*	grösste	schwächste	n
		N	mittlere	mittlere	n'
	S	*N*	mittlere	mittlere	n'
		M	kleinste	stärkste	n''
	N	*S*	grösste	schwächste	n
		M	kleinste	stärkste	n''
Optisch negative Krystalle	*M*	*S*	kleinste	stärkste	n''
		N	mittlere	mittlere	n'
	S	*N*	mittlere	mittlere	n'
		M	grösste	schwächste	n
	N	*S*	kleinste	stärkste	n''
		M	grösste	schwächste	n

Zur vollständigen optischen Charakteristik eines zweiaxigen Krystalls gehört die Kenntniss der drei Brechungscoëfficienten n, n', n''. Wenn man drei Prismen schleift, deren brechende Kanten respective den drei Elasticitätsaxen parallel gerichtet sind, und wenn man an jedem Prisma die Brechungsverhältnisse des ordentlichen und ausserordentlichen Strahles misst, so erhält man, wie die vorhergehende Uebersicht zeigt, jeden der drei Brechungscoëfficienten n, n', n'' durch doppelte Bestimmung. Je nachdem der mittlere Brechungscoëfficient n' sich näher dem kleinsten n, oder näher dem grössten Brechungscoëfficienten n'' anschliesst, ist der Krystall ein optisch positiver oder ein optisch negativer. — Es folgen hier beispielsweise die Brechungscoëfficienten einiger optisch zweiaxigen Körper für den mittleren (gelben) Farbenstrahl:

Positive Krystalle.			Negative Krystalle.		
		Rhombisches System.			
Topas	$n = 1{,}615$	Axenwinkel	Arragonit	$n = 1{,}533$	Axenwinkel
	$n' = 1{,}617$	56° 58′		$n' = 1{,}686$	18° 3′
	$n'' = 1{,}624$			$n'' = 1{,}691$	
		Monoklinometrisches System.			
Gyps	$n = 1{,}521$	Axenwinkel	Zucker	$n' = 1{,}535$	Axenwinkel
	$n' = 1{,}523$	57° 31′			50°
	$n'' = 1{,}530$				

Positive Krystalle.		Negative Krystalle.		
	Triklinometrisches System.			
Cyanit	Axenwinkel $81^0 48'$	Kupfervitriol	$n = 1{,}531$ $n' = 1{,}549$ $n'' = 1{,}552$	Axenwinkel 45^0

Man berechnet den Winkel 2α der optischen Axen aus den drei charakteristischen Brechungscoëfficientn n, n' und n'' mittelst der folgenden Ausdrücke:

Für positive Krystalle.

$$sin^2\,\alpha = \frac{n''^2}{n'^2} \cdot \frac{n'^2 - n^2}{n''^2 - n^2};$$

Für negative Krystalle.

$$sin^2\alpha = \frac{n^2}{n'^2} \cdot \frac{n''^2 - n'^2}{n''^2 - n^2}$$

Farben der Krystallplatten im polarisirten Lichte.

Farben im parallelen Lichte. — Nach jeder Richtung, mit Ausnahme der optischen Axen, bewegen sich durch einen doppeltbrechenden Krystall zwei Strahlen mit ungleicher Geschwindigkeit. Der Unterschied der Geschwindigkeiten wächst bei optisch einaxigen Körpern mit dem Neigungswinkel der Strahlen gegen die optische Axe, bei optisch zweiaxigen Substanzen dagegen im zusammengesetzten Verhältnisse der Neigungswinkel der Strahlen gegen die beiden Axen. Der Phasenunterschied, welchen die Strahlen in Folge dieser ungleichen Geschwindigkeit annehmen, ist ausserdem noch der Dicke der Krystallplatte proportional. Dieser Phasenunterschied kann jedoch, mag man nun gewöhnliches oder polarisirtes Licht auf einen Krystall fallen lassen, nicht ohne Weiteres zu Interferenzen Veranlassung geben, weil unter allen Umständen die beiden austretenden Strahlen rechtwinkelig auf einander polarisirt sind, also sich gegenseitig weder verstärken, noch schwächen oder aufheben können (vergl. S. 410). Die Interferenzerscheinungen treten erst dann auf, wenn man mittelst eines analysirenden Apparates, z. B. eines Nicols, die rechtwinkeligen Schwingungen (oder Composanten derselben) auf eine einzige Ebene zurückführt.

Wir nehmen an, dass man ein dünnes Krystallplättchen, wie man sie namentlich durch Spaltung von Gyps oder Glimmer leicht erhält, zwischen zwei Nicols eingeschoben habe und dass nur einfarbiges, z. B. rothes, Licht in den Apparat trete. Wäre eine der beiden Schwingungsrichtungen des Krystallplättchens, sei es diejenige des ordentlichen oder diejenige des ausserordentlichen Strahles, dem Hauptschnitte des polarisirenden Nicols parallel gerichtet, so würde keine Zerlegung des geradelinig polarisirten Lichtes in der Krystallplatte eintreten. Halbirte dagegen die Schwingungsrichtung CP des im ersten Nicol polarisirten Lichtes den

Winkel der Schwingungen Co und Ce, Fig. 419, des ordentlichen und des ausserordentlichen Strahles im Krystallplättchen, so würde in diesem Plättchen eine Zerlegung in zwei gleichhelle Composanten eintreten, welche die Krystallplatte mit ungleicher Geschwindigkeit durchlaufen. Treten dieselben mit einem Gangunterschiede von einer beliebigen Anzahl ganzer Wellenlängen aus, so werden die Schwingungen beim Austritt aus der Platte, gerade wie beim Eintritt, sich gleichzeitig von C nach o und e

Fig. 419.

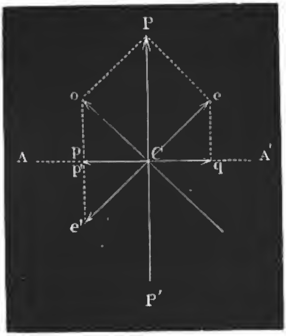
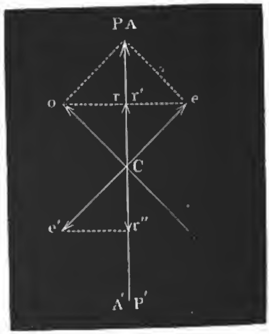


Fig. 420.



hin bewegen. Gesetzt nun, der Hauptschnitt des analysirenden Nicols sei nach AA', also rechtwinkelig gegen den Hauptschnitt des polarisirenden Nicols gerichtet, so würden die beiden Composanten Cp und Cq, welche in die Richtung AA' fallen, sich aufheben, das Feld wäre dunkel. Bei demselben Gangunterschiede wäre dagegen das Feld hell, wenn die Hauptschnitte beider Nicols, wie in Fig. 420, parallel gerichtet wären, denn in diesem Falle gäben die beiden Strahlen Co und Ce zwei Composanten Cr und Cr' in gleicher Richtung, welche sich also verstärken. — Als zweiten Fall nehmen wir an, der Gangunterschied des ordentlichen und ausserordentlichen Strahles betrage eine ungerade Anzahl halber Wellenlängen, um welche z. B. die Schwingungen Ce gegen Co zurückbleiben. Beim Austritt aus dem Krystallplättchen treiben dann die Bewegungen den Aether nicht mehr gleichzeitig in der Richtung Co und Ce, sondern gleichzeitig nach Co und Ce'. Das Feld ist jetzt bei gekreuzten Nicols hell, weil die beiden Composanten Cp und Cp' sich verstärken, bei paralleler Nicolstellung dunkel, weil die Composante Cr der Schwingung Co sich mit der Composante Cr'' der Schwingung Ce' aufhebt. — In allen diesen Fällen würden gar keine Interferenzen möglich sein, wenn der Hauptschnitt des analysirenden Nicols nach der Richtung Co oder Ce gestellt wäre, weil dann nur einer der beiden Strahlen, welche im Krystallplättchen einen Gangunterschied angenommen haben, durchgelassen würde.

Bei Anwendung von weissem Lichte und gekreuzten Nicols werden

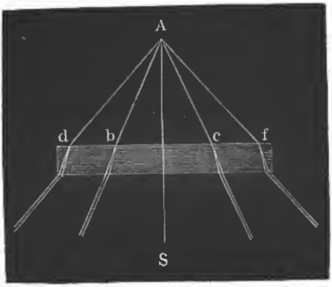
gewisse Farbenstrahlen aufgehoben, alle diejenigen nämlich, für welche der Gangunterschied im Krystallplättchen eine gerade Anzahl von halben Wellenlängen ausmacht, andere Farbenstrahlen verstärkt, nämlich alle diejenigen, für welche der Gangunterschied im Krystallplättchen einer ungeraden Anzahl halber Wellenlängen gleichkommt. Das Krystallplättchen erscheint daher gefärbt; und wenn man den Hauptschnitt des analysirenden Nicols dreht, bis er demjenigen des polarisirenden parallel steht, so treten die vorher im Minimum befindlichen Farben ins Maximum und umgekehrt, die Färbung des Plättchens ist die complementäre (S. 361) zu derjenigen bei gekreuzten Nicols. Bei Anwendung eines gewöhnlichen Kalkspathprismas als Analysator sieht man beide complementäre Bilder nebeneinander; greifen sie zum Theil übereinander, so ist die Stelle, an welcher sie sich decken, weiss. Von den dünnsten Plättchen beginnend und zu dickeren fortschreitend, erhält man bei gekreuzten Nicols die nämliche Farbenfolge, welche in den Newton'schen Ringen (S. 401) im reflectirten Lichte von der Berührungsstelle aus sichtbar ist. Ganz dünne Plättchen zeigen nur matte Farben, weil der Gangunterschied des ordentlichen und ausserordentlichen Strahles für keine Farbe noch eine ganze Wellenlänge erreicht hat; es folgen bei wachsender Dicke die lebhaften Farben zweiter und dritter Ordnung und die matteren Farben höherer Ordnung gehen endlich in Weiss über, aus den bei den Farben dünner Schichten erörterten Gründen. Dicke Krystallplatten erscheinen deshalb, wenn sie im gewöhnlichen Lichte farblos sind, auch im Polarisationsapparate weiss. — Bei paralleler Nicolstellung ist die Farbenfolge die nämliche, wie bei den Newton'schen Ringen im durchgehenden Lichte, mit dem Unterschiede, dass die Farben nicht durch Zusatz von weissem Lichte abgeschwächt sind, wie bei jenem Phänomen.

Schleift man ein Gypsplättchen keilförmig zu, so erscheint im Polarisationsapparate die ganze Farbenfolge in regenbogenartigen Streifen nebeneinander und es kann ein solcher Gypskeil zur Bestimmung der Farbenordnung eines Planplättchens dienen. Es ist zu diesem Ende nur erforderlich, das Planplättchen mit dem Keile so zu kreuzen, dass die Schwingungen des ordentlichen Strahles im Keil mit denjenigen des ausserordentlichen im Planplättchen parallel gerichtet sind. An der Stelle, an welcher Keil und Plättchen gleiche Phasenunterschiede geben, compensiren sich ihre Wirkungen, es erscheint bei gekreuzten Nicols an dieser Stelle ein schwarzer, bei parallelen Nicols ein weisser Streif und man kann am Keil die Farbenordnungen bis zu dieser Stelle hin abzählen.

Farben im divergenten Lichte. — 1) Krystallplatten, welche senkrecht auf die optische Axe oder auf eine der optischen Axen geschnitten sind, zeigen die beschriebene Färbung im polarisirten Lichte nicht, weil in dieser Richtung eine Zerlegung des Lichtes in zwei rechtwinkelig polarisirte Strahlen, welche einen Phasenunterschied annehmen

könnten, gar nicht stattfindet. Wenn man aber von einem nahen Lichtpunkte, z. B. aus dem Brennpunkte einer stark convexen Linse, divergentes Licht durch eine solche Krystallplatte gehen lässt, so geht zwar der Axenstrahl AS, Fig. 421, auch unter diesen Umständen unzerlegt durch; aber jeder geneigte Strahl Ab wird doppelt gebrochen und seine beiden Componenten nehmen einen Gangunterschied an, welcher mit der Neigung gegen die Axe aus zwei Ursachen wächst; erstens, weil der Unterschied der Geschwindigkeiten des ordentlichen und ausserordentlichen Strahles um so grösser wird, je grösser die Neigung gegen die Krystallaxe ist, zweitens, weil mit der Schiefe auch die im Krystall durchlaufene Dicke wächst. Alle Strahlen, welche in einer um die Krystallaxe gelegten Kegelfläche liegen, wie Ab und Ac, Ad und Af, werden gleiche Gangunterschiede annehmen.

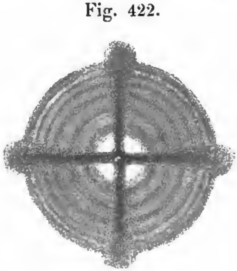
Fig. 421.



Die Beobachtung der hieraus hervorgehenden Erscheinungen geschieht am einfachsten, wenn man die Krystallplatte zwischen zwei Turmaline einschaltet. Wenn man die Turmalinzange (S. 407) dicht vor das Auge bringt, bilden die nach dem optischen Mittelpunkte desselben gehenden Strahlen das divergente Lichtbüschel.

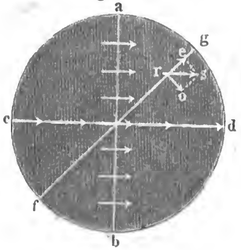
Eine Platte eines optisch einaxigen Krystalls, z. B. von Kalkspath, senkrecht zur optischen Axe geschnitten, zeigt bei gekreuzten Turmalinen ein System kreisförmiger, concentrischer Ringe, durchschnitten von einem schwarzen Kreuze, wie Fig. 422. Die Arme des Kreuzes sind der optischen Axe je eines der Turmaline parallel. Bei parallelen Turmalinen ist das Ringsystem zu dem vorigen complementär gefärbt, an der Stelle des schwarzen Kreuzes befindet sich ein weisses. Die Ringe sind im Wesentlichen die nämlichen, welche man in Form paralleler Streifen an dem Gypskeil beobachtet, sie legen sich aus den angeführten Gründen concentrisch um den Axenpunkt, als um die Stelle, an welcher kein Gangunterschied stattfindet. Sind die Schwingungen, welche der erste Turmalin durchlässt, horizontal gerichtet, so stehen sie alle rechtwinkelig auf dem verticalen Hauptschnitte ab, Fig. 423, der Krystallplatte und sind dem horizontalen Hauptschnitte cd derselben parallel

Fig. 422.



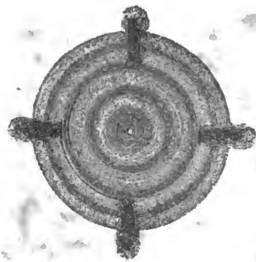
gerichtet. Während in allen übrigen Hauptschnitten eine Zerlegung in einen ordentlich und einen ausserordentlich gebrochenen Strahl eintritt, z. B. in den Hauptschnitt *fg*, eine Zerlegung der Schwingung *rs* nach *ro* und *re*, so findet solches in dem verticalen und horizontalen Hauptschnitte nicht statt. Die in diesen Hauptschnitten einfach durchgehenden Schwingungen werden aber bei gekreuzten Turmalinen alle zurückgehalten, daher das schwarze Kreuz; bei parallelen Turmalinen dagegen sämmtlich durchgelassen, daher das helle Kreuz. Die intensivste Färbung findet sich in den unter 45° gegen die Turmalinaxen geneigten Hauptschnitten, weil in diesen die zur Interferenz kommenden Composanten gleiche Stärke haben.

Fig. 423.



Das Ringsystem mit dem schwarzen Kreuze ist charakteristisch für die optisch einaxigen Krystalle, also für die im quadratischen und hexagonalen System krystallisirenden Substanzen. Die Färbung der Ringe ändert sich etwas, je nach dem Verhältnisse der Doppelbrechung bei den verschiedenen Farbenstrahlen. Sie hat z. B. einen abnormen Charakter beim Apophyllit, einem Körper, welcher optisch positiv für die brechbareren, optisch negativ für die weniger brechbaren Strahlen des Spectrums und einfach brechend für einen mittleren Strahl ist. — Bei Substanzen, welche, wie der Quarz, in Richtung der optischen Axe Circularpolarisation zeigen, fehlt das schwarze Kreuz in der Mitte des Feldes und erst unter grösserer Schiefe gegen die Axe, wo die kreisförmige Polarisation durch die elliptische allmälig in die geradelinige übergeht, findet man Andeutungen der vier Aeste des Kreuzes, wie in Fig. 424.

Fig. 424.



Je dicker eine Krystallplatte ist, desto kleiner wird der Halbmesser der Ringe. Man kann hieraus ein Mittel ableiten, über die optisch positive oder negative Natur eines Krystalls aus den Veränderungen zu entscheiden, welche das Ringsystem einer Kalkspathplatte bei dem Zusammenlegen mit einer senkrecht zur Axe geschnittenen Platte jenes Krystalls erleidet. Ist derselbe mit dem Kalkspath gleichartig, also optisch negativ, so wird das Ringsystem enger, im entgegengesetzten Falle dagegen weiter.

2) Eine senkrecht auf die Mittellinie geschnittene Platte eines optisch zweiaxigen Krystalls, so zwischen zwei Turmaline gebracht, dass die Ebene der optischen Axen parallel der Schwingungsrichtung eines

der beiden Turmaline gerichtet ist, zeigt ein Ringsystem wie Fig. 425. Dasselbe umschliesst die beiden Axenpunkte zuerst in getrennten, dann in gemeinschaftlichen Ovalen. Dreht man die Axenebene so dass sie

Fig. 425.

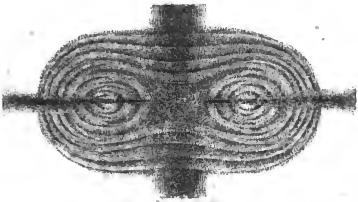
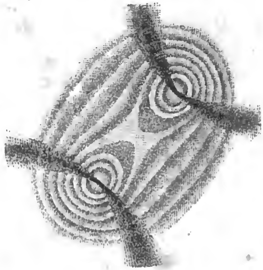


Fig. 426.



den Winkel der beiden Turmalinaxen halbirt, so geht das schwarze Kreuz in zwei hyperbolische Büschel über, wie in Fig. 426. Die letztere Figur giebt das Ringsystem in solcher Zeichnung, wie sie eine rechtwinkelig zur Prismenaxe geschnittene Salpeterplatte von etwa 1,5 Millimeter Dicke zeigt. Der Winkel der optischen Axen ist bei diesem Salze so klein (5° 20′), dass man mit Bequemlichkeit das ganze, die beiden Axenpunkte umschliessende System übersehen kann. Die längs der Axen im Krystall fortgegangenen Strahlen werden übrigens beim Austritte noch im Verhältniss des mittleren der drei charakteristischen Brechungscoëfficienten (S. 436) abgelenkt, weshalb der Winkel der Axen in der Luft, also wie er sich dem Beobachter darbietet, doch noch merklich grösser ist. Auch der rechtwinkelig zur Prismenaxe geschnittene Arragonit und manche Arten des Glimmers gestatten eine bequeme Beobachtung des für die optisch zweiaxigen Krystalle charakteristischen Ringsystemes. Ist dagegen der Axenwinkel sehr beträchtlich, wie bei manchen Glimmerarten, dem Zucker (50°), dem weinsauren Natron-Kali (80°) und dem Eisenvitriol (90°), so ist es schwierig oder ganz unmöglich, die ganze Erscheinung gleichzeitig zu übersehen. Aber auch dann, wenn eine Platte rechtwinkelig auf Eine optische Axe geschnitten ist, wie man sie z. B. leicht beim Zucker und beim sauren chromsauren Kali erhält, unterscheidet sich das Ringsystem immer noch wesentlich von demjenigen bei optisch einaxigen Krystallen. Wie Fig. 427 zeigt, ist anstatt des schwarzen Kreuzes nur Ein schwarzes Büschel vorhanden, die Farbenringe sind nicht kreisförmig, sondern oval und auf der äusseren (von der Mittellinie abgewendeten) Seite der Axe dichter zusammengedrängt als auf der inneren.

Fig. 427.



Um den Winkel der optischen Axen zunächst so, wie er nach dem Austritte der Strahlen in die Luft erscheint, zu messen, befestigt man eine senkrecht auf die Mittellinie geschnittene Krystallplatte am Reflexionsgoniometer (S. 349) und stellt zwei Nicols horizontal so auf, dass die Krystallplatte zwischen denselben im Sehfelde erscheint und die Ebene der optischen Axen parallel der Ebene des Theilkreises gerichtet ist. Als Lichtquelle wendet man am besten homogenes Licht, z. B. für den gelben Strahl die Flamme von mit Kochsalz versetztem Weingeist, an. Man dreht die Axe des Goniometers, welche die Krystallplatte und den Nonius trägt, zuerst so, dass der eine Axenpunkt in die Sehebene fällt, welche durch zwei horizontale über die Nicols gespannte Fäden bestimmt ist. Nachdem man abgelesen hat, dreht man nun die Goniometeraxe, bis der andere Axenpunkt des Ringsystemes in jene Sehebene fällt, und liest wieder ab. Der Unterschied beider Ablesungen ist der Winkel $2\alpha'$ der längs der optischen Axen fortgegangenen Strahlen nach ihrem Austritt in die Luft. Um daraus den Winkel 2α der optischen Axe im Krystall selbst zu berechnen, dient die Gleichung $\sin\alpha' = n' \sin\alpha$, wo n' der mittlere von den drei charakteristischen Brechungscoëfficienten (S. 436) des Krystalles ist. Die so bestimmten Axenwinkel müssen mit denjenigen übereinstimmen, welche aus den drei charakteristischen Brechungscoëfficienten nach den S. 437 angegebenen Formeln berechnet sind.

Bei der Beobachtung des Ringsystemes, welches eine senkrecht zur Mittellinie geschnittene Salpeterplatte zwischen Turmalinen zeigt, ersieht man aus der Farbenvertheilung in der Nähe der Axenpunkte, dass im Salpeter der Winkel der optischen Axen für die rothen Strahlen kleiner ist, als für die blauen. Bei anderen Krystallen des rhombischen Systemes, z. B. bei dem kohlensauren Bleioxyd (dem Weissbleierz) findet gerade das Umgekehrte statt. Die Mittellinie ist aber bei allen im rhombischen Systeme krystallisirenden Substanzen für sämmtliche Farbenstrahlen eine gemeinschaftliche. Bei den Krystallen der schiefaxigen Systeme haben dagegen auch die Elasticitätsaxen für die verschieden brechbaren Strahlen verschiedene Richtungen. Beim Gyps, beim Diopsid und ameisensauren Kupferoxyd ist die Lage der Mittellinie, je nach der Farbe verschieden, die Normale, und folglich die Ebene der Axen ist aber für Strahlen jeder Brechbarkeit die nämliche. Noch unregelmässiger wird die Färbung des Ringsystemes, wenn, wie z. B. im Borax, im Adular, der Weinsäure und dem essigsauren Natron, die Mittellinie für alle Farbenstrahlen zwar gemeinschaftlich ist, dagegen die Ebene der Axen von einer Farbe zur anderen sich ändert.

3) Mit den S. 198 erwähnten Winkeländerungen krystallisirter Körper beim Erwärmen gehen Aenderungen (beim Kalkspath z. B. eine Abnahme) der doppeltbrechenden Eigenschaft Hand in Hand. Sehr anschaulich tritt dieser Einfluss in den Aenderungen der Ringsysteme im polarisirten Lichte zu Tage. Der Glauberit z. B. ist bei gewöhnlicher Temperatur für violettes Licht einaxig, für alle übrigen Farbenstrahlen zweiaxig.

Bei Erniedrigung der Temperatur spaltet sich auch die violette Axe und die Axenwinkel der übrigen Strahlen wachsen. Wird dagegen die Temperatur des Krystalls erhöht, so theilt sich die violette Axe in einer zu der vorigen senkrechten Ebene; die Axenwinkel der übrigen Farben nehmen ab, werden Null und treten gleichfalls in die zweite Ebene über, in welcher sie sämmtlich noch unterhalb der Siedhitze des Wassers liegen.

Aehnliche Modificationen der doppeltbrechenden Eigenschaften lassen sich durch Zusammenkrystallisiren isomorpher Salze in veränderlichen Gewichtsmengen erzielen. Durch Zusammenkrystallisiren des optisch negativen unterschwefelsauren Strontians mit dem isomorphen, aber optisch positiven unterschwefelsauren Bleioxyd lässt sich ein optisches Gleichgewicht so herstellen, dass im Polarisationsapparate nur ein gleichmässig violettes, von einem schwarzen Kreuze durchschnittenes Feld sichtbar bleibt; alle anderen Farbenstrahlen werden von dem Analysator ausgelöscht, weil für sie der combinirte Krystall nur einfachbrechend ist. — Bei dem weinsauren Natron-Kali fällt die Ebene der optischen Axen mit dem brachydiagonalen Hauptschnitte, bei dem weinsauren Natron-Ammoniak dagegen mit dem makrodiagonalen Hauptschnitte zusammen. Indem man mit dem ersteren Salze wachsende Mengen des zweiten zusammenkrystallisiren lässt, gelingt es, die optischen Axen allmälig aus dem brachydiagonalen in den makrodiagonalen Hauptschnitt überzuführen. Während dieses Uebergangs wird der combinirte Krystall, für jeden Farbenstrahl bei einem anderen Gewichtsverhältnisse beider Salze, optisch einaxig.

Alle angeführten Farbenerscheinungen in Platten doppeltbrechender Krystalle treten nur dann auf, wenn polarisirtes Licht in dieselben eindringt. Es kann daher eine doppeltbrechende Platte, sammt analysirendem Nicol oder Turmalin zur Unterscheidung polarisirten Lichtes vom unpolarisirten, d. h. als Polariskop dienen (vergl. S. 406).

Die natürlichen Farben.

Die Farben der in der Natur vorkommenden Körper oder der künstlich dargestellten chemischen Verbindungen werden natürliche genannt, zur Unterscheidung von denjenigen, welche durch prismatische Analyse des Lichtes und durch Interferenz des Lichtes in dünnen Schichten, sowie des polarisirten Lichtes in den doppeltbrechenden Krystallen erhalten werden.

Farben einfachbrechender durchsichtiger Körper. — Dass ein rothes Glas, wenn man durch dasselbe nach einer weissen Lichtquelle sieht, roth erscheint, rührt daher, dass es unter allen Elementarbestandtheilen des weissen Lichtes die rothen Strahlen in verhältnissmässig grösster Menge durchlässt. Zum Beweis kann die schon

S. 361 erwähnte prismatische Analyse des durchgegangenen Lichtes dienen. Das prismatische Bild enthält dann das Roth oder einen Theil desselben in verhältnissmässig grösster Stärke, während die übrigehn Strahlen mehr oder weniger verdüstert, oder ganz verschwunden sind. Man sagt von diesen, sie seien durch das farbige Mittel absorbirt. Ein schwarzes Glas absorbirt das Licht jeder Brechbarkeit vollständig; aber auch ein grünes und ein rothes Glas, welche beide für sich noch einen hohen Grad von Durchsichtigkeit besitzen, verdunkeln, aufeinander gelegt, das Gesichtsfeld beinahe vollständig, weil jedes derselben gerade diejenigen Farbenstrahlen vorzugsweise absorbirt, welche das andere durchlässt.

Worin das Wesen der Absorption bestehe, ist unbekannt; aus der Interferenz von Strahlen sie zu erklären, welche theilweise in geringerer, theilweise in grösserer Tiefe in der gefärbten Substanz zurückgeworfen werden und hierdurch einen Gangunterschied annehmen, wäre unzulässig, weil die lebendige Kraft des schwingenden Aethers nicht, ohne eine Wirkung irgend einer Art zu hinterlassen, verloren gehen kann (vergl. S. 96). Jedenfalls kommt aber die Absorption nicht plötzlich beim Eintritt in das gefärbte Mittel zu Stande, da auch tiefgefärbte Gläser in sehr dünnen Schichten fast farblos erscheinen.

Aus dem Umstande, dass die Absorptionswirkung bei einem Strahl, welcher in ein gefärbtes Mittel eindringt, nur allmälig eintritt, erklärt sich die eigenthümliche Erscheinung, dass manche durchsichtige gefärbte Substanzen bei zunehmender Dicke der Schicht nicht bloss dunkler und tiefer gefärbt werden, sondern ihre Farbe wechseln. Solche dichromatische Mittel sind z. B. Auflösungen von Saftgrün und von Chromchlorid, welche in dünneren Schichten grün sind, bei wachsender Dicke aber durch eine bräunliche Färbung in Blutroth übergehen. Man braucht zur Erklärung dieser Eigenthümlichkeit nur anzunehmen, dass alle Farbenstrahlen, mit Ausnahme der rothen und grünen Strahlen, sehr stark absorbirt werden, dass aber die rothen Strahlen einer verhältnissmässig noch weit schwächeren Absorption unterliegen, als die grünen. Nach Durchlaufung einer Schicht von geringer Dicke hat sich das Licht aller Farben mit Ausnahme des Grün und Roth fast vollständig entkleidet, aber das Grün ist im weissen Lichte in so viel grösserer Intensität, als das Roth enthalten, dass es zunächst die entschieden vorherrschende Farbe abgiebt. Erst dann, wenn, nach Durchlaufung grösserer Dicken, das Grün durch seine vorwiegende Absorption beträchtlich geschwächt ist, kann das Roth ins Uebergewicht treten.

Keine durchsichtige gefärbte Substanz absorbirt alles Licht bis auf Einen homogenen Farbenstrahl, vielmehr enthält das Farbenbild des durchgegangenen Lichtes meist noch Reste von Strahlen jeder Brechbarkeit, deren Gesammtheit dem vorherrschenden Farbenton einen Zusatz von Weiss giebt, mithin die Sättigung dieser Farbe abschwächt. Daher ist es möglich, aus der Mischung zweier Salzlösungen von com-

plementärer Färbung eine farblose durchsichtige Flüssigkeit herzustellen; so z. B. aus einer rosenrothen Kobaltlösung und der grünen Lösung eines Nickeloxydulsalzes (bei gleichen Aequivalenten der Radicale) oder aus der rothen Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls mit der grünen Lösung von Eisenchlorür.

Farben undurchsichtiger Körper. — Die Intensität des an der Oberfläche eines undurchsichtigen Körpers zurückgeworfenen Lichtes ist zwar mit der Brechbarkeit des Strahles veränderlich (vergl. S. 401); aber diese Unterschiede sind zu gering, um die stark gesättigten Farben so vieler undurchsichtigen Substanzen zu erklären. Diese Farben müssen vielmehr auf einer Absorption des bis zu einer gewissen Tiefe in die Masse des farbigen Körpers eingedrungenen und dort reflectirten Lichtes beruhen. Diese Tiefe muss sehr gering sein bei den Substanzen, welche auch in Form feinen Pulvers noch gesättigte Farbe besitzen; sie muss grösser sein bei solchen, welche in derben Stücken eine dunklere, gesättigtere Farbe zeigen, als in Pulverform, wie z. B. der Strich gefärbter Mineralien meist blasser ist, als die Färbung des ganzen Stückes. — Auf die Farbe mancher Körper ist die Temperatur von merklichem Einfluss. Das rothe Quecksilberoxyd wird in höherer Temperatur dunkler, fast schwarz, das bei gewöhnlicher Temperatur weisse Zinkoxyd färbt sich in höherer Temperatur gelb; Auflösungen von Eisenchlorid, und der Eisenoxydsalze werden durch Erwärmung dunkler.

Die natürlichen Farben der doppeltbrechenden Krystalle (Pleochroismus). — Bei den doppeltbrechenden Körpern sind die Absorptionserscheinungen in verschiedener Richtung gegen die Krystallaxen ungleich. Bei vielen Krystallen spricht sich dies in einer mit der Richtung veränderlichen Färbung, bei manchen dagegen nur in Intensitätsunterschieden aus. Um das Gesetzmässige in diesen Absorptionserscheinungen zu erkennen, ist es erforderlich, die Absorptionen getrennt zu betrachten, welche die nach den Elasticitätsaxen gerichteten Schwingungen erleiden. Es pflanzen sich zwar in Richtung jeder dieser Axen zwei Wellensysteme fort, deren Schwingungen nach den beiden anderen Elasticitätsaxen gerichtet sind (vergl. S. 435), aber mittelst eines Nicols kann man beide Wellensysteme einzeln beobachten; die dichroskopische Loupe gestattet, die Färbung, welche diese Systeme im Krystall annehmen, in getrennten Feldern nebeneinander zu sehen.

Dichroismus optisch einaxiger Krystalle. — Sieht man mit der dichroskopischen Loupe längs der optischen Axe, also senkrecht gegen die Endflächen durch einen optisch einaxigen Krystall, so haben die Bilder einerlei Intensität und Färbung. Die Farbe ist dieselbe, welche man auch mit blossem Auge wahrnimmt, man kann sie passend die Farbe der Basis nennen. Sieht man dagegen rechtwinkelig gegen die

optische Axe durch den Krystall, indem man die Hauptschnitte des Krystalls und der Loupe parallel richtet, so zeigt das eine Bild zwar wiederum die Farbe der Basis, die längs der optischen Axe gerichteten Schwingungen aber geben eine zweite Farbe, welche man passend Axenfarbe nennen kann. Aus der Mischung der Axenfarbe mit der Farbe der Basis geht derjenige Farbenton hervor, welchen man beobachtet, wenn man mit unbewaffnetem Auge durch die Seitenflächen eines optisch einaxigen Krystalls blickt. Bei dem Pennin z. B. ist die Farbe der Basis seladongrün, diejenige der Axe hyacinthroth und beide mischen sich zu dem Farbenton, welche eine parallel der Axe geschnittene Penninplatte im durchfallenden Lichte zeigt. — Bei positiven und negativen Krystallen ist, in den meisten Fällen wenigstens, der stärker gebrochene Strahl auch der stärker absorbirte, so dass also diejenigen Wellen, welche den Krystall mit der grössten Geschwindigkeit durchdringen, auch mit der grössten Intensität austreten. Sehr auffallend gestalten sich die Intensitätsunterschiede bei dem Turmaline, da bei diesem die senkrecht zur Axe gerichteten Schwingungen schon in geringen Dicken ganz verschluckt werden.

Trichroismus optisch zweiaxiger Krystalle. — Die optisch zweiaxigen Krystalle zeigen im Allgemeinen nach der Richtung der drei Elasticitätsaxen verschiedene Färbung; jede dieser Farben kann mittelst der dichroskopischen Loupe in zwei Farbentöne zerlegt werden, allein von den sechs Farben, welche man auf diese Weise erhält, sind immer je zwei einander völlig gleich, diejenigen nämlich, deren Schwingungen nach derselben Elasticitätsaxe gerichtet sind. Die drei Farbentöne, aus welchen alle Mischfarben zusammengesetzt sind, die der Krystall dem blossen Auge in beliebiger Richtung zeigt, werden daher Farbe der Mittellinie, Farbe der Supplementarlinie und Farbe der Normale genannt. Bei dem oxalsauren Chromoxydkali z. B. ist die erste Farbe helles Berlinerblau, die zweite ein dunkles Grün, etwas ins Violette ziehend, die dritte ein helleres und etwas mehr gelbliches Grün.

Eine nicht geringe Anzahl von Krystallen, namentlich solche, welche eine hohe Brechkraft und geringere Durchsichtigkeit besitzen, zeigen im reflectirten Licht andere Färbung, als im durchgehenden. Wenn man die letztere Färbung (die Körperfarbe) so nimmt, wie sie nach Durchlaufung einer sehr dünnen Schicht des Krystalls sich darbietet und sie zudem des beigemischten Weiss entkleidet, so ist sie in den meisten Fällen complementär zur Farbe im reflectirten Lichte (der Oberflächenfarbe). Das Bariumplatincyanür z. B. hat eine gelbe Körperfarbe und eine blaue Oberflächenfarbe, das Murexid eine purpurviolette Körperfarbe und eine grüngoldglänzende Oberflächenfarbe.

Wendet man die Analyse mit der dichroskopischen Loupe an, so

ergiebt sich, dass dem Trichroismus des durchfallenden Lichtes ein Trichroismus des zurückgeworfenen Lichtes entspricht.

Die Quellen des Lichtes und der Wärme.

Seitdem die Erscheinungen des Lichtes und der strahlenden Wärme keinen Zweifel darüber gelassen, dass sie auf einer oscillatorischen Bewegung des Aethers beruhen, ist der Rückschluss auf die Natur der Licht- und Wärmequellen unabweisbar, dass diese als ein Sitz äusserst heftiger molekularer Erschütterungen anzusehen sind, von welchem sich die Bewegung auf die umgebenden Aethermassen überträgt. Dass durch Reibung, durch Pressen, Walzen, Hämmern Wärme entwickelt werden kann, ist bekannt. Die Hitze eines Eisenstabes kann durch rasch aufeinander folgende Hammerschläge bis zum Rothglühen, also bis zur Lichtentwickelung gesteigert werden. Offenbar wird mit steigender Temperatur nicht nur die Amplitude der Molekularoscillationen vergrössert, sondern auch die Dauer der Schwingungen verkürzt. Darum ist die Farbe des anfangenden Glühens roth, und wenn man das von einem glühenden Platindraht ausgehende Licht prismatisch zerlegt, findet man, dass bei steigender Temperatur Strahlen von immer höherer Brechbarkeit auftreten, durch deren Vereinigung die verschiedenen Stufen des Roth-, Gelb- und Weissglühens hervorgebracht werden. Die Temperatur des beginnenden Glühens liegt für die meisten Körper bei 525°, bei manchen, namentlich kalkhaltigen Gesteinen etwas tiefer (Flussspath glüht schon bei 300°), die Gränze zwischen Roth- und Gelbglühen entspricht etwa 1000°, das beginnende Weissglühen 1200 bis 1300°, das stärkste Weissglühen 1500 bis 1600°.

Dass beim Zerbrechen, Zerstossen und Zerspringen starrer Körper, wie z. B. von Quarz-, Steinsalz- und Zuckerkrystallen, Lichtentwicklung eintritt, dass Licht und Wärme bei den heftigen molekularen Erschütterungen, welche die Ausgleichung der entgegengesetzten Elektricitäten begleiten, sich entwickeln, erscheint vom Standpunkt der mechanischen Theorie der Wärme und des Lichtes begreiflich.

Im Allgemeinen ist ein chemischer Vorgang immer von einer Wärmewirkung begleitet und es wird weiter unten von den Beziehungen die Rede sein, welche zwischen jenen Wärmewirkungen und den Gewichtsverhältnissen der dabei thätigen Körper aufgefunden worden sind. Nicht selten steigert sich die Entwicklung von Wärme bis zum Glühen. Eine Anzahl Hydrate, wie z. B. das der Zirkonerde, der Titansäure, Tantalsäure, des Chromoxyds, des Eisenoxyds, verlieren beim Erhitzen zuerst ihr Hydratwasser, und gehen bei höherer, aber noch nicht zum Glühen gesteigerter Temperatur plötzlich unter Feuererscheinung in einen dichteren schwerlöslichen Zustand über. — Der Uebergang aus der amorphen in die krystallinische Form, das Anschiessen von Krystallen aus ihren Lösungen ist nicht selten von Lichtentwicklung begleitet. Man

kann dies z. B. an arseniger Säure, welche aus einer Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisirt, ferner an einem Gemenge der Lösungen von schwefelsaurem Kali mit Glaubersalz oder Kochsalz beobachten.

Die meisten künstlichen Lichtquellen, deren man sich bedient, entstehen durch Verbrennung von kohle- und wasserstoffreichen Körpern (Wachs, Paraffin, Stearin, Talg, Oel) oder der aus ihnen in höherer Temperatur bei Abschluss von Sauerstoff gewonnenen kohlenstoffreichen Gase (Leuchtgase). Glühende Gase sind an sich zu dünn, um einen bedeutenden Lichteffect zu geben, wie die Flamme des Wasserstoffgases, des Knallgases und selbst des Weingeistes beweisen. Grosse Leuchtkraft besitzen nur solche Körper, welche auch in den höchsten Hitzgraden noch fest bleiben, und diese Rolle spielt der aus den oben genannten Körpern nach Verbrennung des Wasserstoffs ausgeschiedene Kohlenstoff. Wenn an dem Dochte einer Talgkerze die Verbrennung einmal eingeleitet ist, so schmilzt die entwickelte Hitze den Talg und bewirkt seine Zersetzung in gasförmige Kohlenwasserstoffe. Unter diesen ist es namentlich das kohlenstoffreiche Elaylgas, welches zum Leuchten der Flamme beiträgt. Man findet es unzersetzt, neben leichtem Kohlenwasserstoffgas und Stickstoffgas im inneren dunkeln Kegel, dem sogenannten Reductionsraum der Flamme. Diesen dunkeln Kegel umschliesst zunächst der eigentlich leuchtende Theil, welcher sich durch die Einwirkung des von allen Seiten her nach dem Innern der Flamme dringenden atmosphärischen Sauerstoffs auf die Kohlenwasserstoffgase herausbildet. Je weiter man in der Flamme von Aussen nach Innen dringt, desto ärmer wird die Gasmasse an Sauerstoff, desto reicher aber verhältnissmässig an dem gleichzeitig eingedrungenen Stickstoffgase. Indem der eindringende Sauerstoff sich zuerst auf den Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe wirft, schwimmt der Kohlenstoff unverbrannt und weissglühend in der Flamme. Nur am unteren blauen Flammentheile, der sogenannten Hülle, ist der Sauerstoff so reichlich vorhanden, dass auch die Kohle sofort in Kohlenoxydgas oder Kohlensäure verwandelt wird. Den ganzen leuchtenden Theil der Flamme umgiebt der sogenannte Schleier, bestehend aus glühender atmosphärischer Luft, gemengt mit den letzten Verbrennungsproducten der Flamme. Hält man einen Platindraht in die Flamme des Weingeistes oder des Wasserstoffgases, so wird er weissglühend und starkleuchtend. Am vollkommensten sind die Bedingungen einer starken Lichtentwicklung, ein feuerbeständiger Körper von weisser Farbe in sehr hoher Temperatur, bei dem Drummond'schen Kalklicht vereinigt, bei welchem die Flamme des Knallgases auf einen Cylinder von gebranntem Kalke geleitet wird. Das Auge erträgt den Eindruck des intensiven Lichtglanzes nicht.

Die Färbung der Flamme ist abhängig von derjenigen, welche die in derselben verweilenden flüchtigen und festen Bestandtheile in glühendem Zustande annehmen. Wasserstoffgas brennt in Sauerstoffgas mit matter, gelblicher, Sauerstoffgas in Wasserstoff mit bläulicher Flamme.

Phosphor und Zink brennen mit weisser, Kupfer mit grüner Flamme. Die matte gelb und blaue Flamme des Weingeistes kann durch Salze, womit man den Docht tränkt, oder welche man dem Weingeiste zusetzt, mannigfach gefärbt werden. Lithionsalze färben purpurroth, Strontiansalze carminroth, Kalksalze rothgelb, Kochsalz sehr homogen gelb, Borsäure grün, Kobaltsalze blau, Kupfervitriol violett.

Der Phosphor hat die Eigenschaft, im Dunkeln ohne merkliche Wärmeentwicklung zu leuchten, und von dieser Erscheinung ausgehend, wird jedes Leuchten in niederer Temperatur mit dem Namen Phosphorescenz bezeichnet. Es ist ausgemacht, dass das Leuchten des Phosphors auf einer langsamen Oxydation beruht und jedesmal dann aufhört, wenn der Zutritt von Sauerstoff völlig ausgeschlossen ist. Höchst wahrscheinlich ist auch das Leuchten, welches man an todten animalischen und vegetabilischen Stoffen, an unzähligen lebenden Thieren der niederen Classen, sowie an manchen blühenden Pflanzen beobachtet hat, durch die Verbindung leicht oxydirbarer Materien mit dem Sauerstoff bedingt und Wärmeentwicklung wird nur darum nicht wahrgenommen, weil der Oxydationsprocess zu langsam verläuft.

Die Eigenschaft, nach vorausgegangener Bestrahlung durch Sonnenlicht im Dunkeln zu leuchten, kommt in geringem Grade allen starren Substanzen, mit Ausnahme der Metalle, zu; tropfbarflüssige und gasförmige Körper zeigen diese Art der Phosphorescenz nicht. In merklicherem Grade besitzen dieselbe der Diamant, manche künstlich dargestellte Baryt-, Kalk- und Strontianverbindungen (die sogenannten künstlichen Leuchtsteine), sowie viele natürliche Kalkmineralien. Um den sogenannten bononischen Leuchtstein darzustellen, formt man einen aus eisenfreiem Schwerspathpulver und Traganthschleim gebildeten Teig in platte Kuchen, glüht diese eine Stunde lang zwischen kleinen Kohlen in einem Windofen und bewahrt sie noch warm in verschlossenen Gläsern auf.

Nicht alle Strahlen des Spectrums besitzen in gleichem Grade die Fähigkeit, die Phosphorescenz hervorzurufen, diese nimmt vielmehr von den brechbarsten nach den weniger brechbaren hin ab. Bestrahlung mit gelbem und mehr noch mit rothem Lichte soll sogar die bereits vorhandene Phosphorescenz in kurzer Zeit aufheben. Dagegen nehmen die künstlichen und natürlichen Leuchtsteine den Zustand der Phorphorescenz am vollständigsten an einer Stelle jenseits des Violett an, wo das Auge nur noch ein mattes graues oder gar kein Licht mehr wahrnimmt. Offenbar enthält das Licht der Sonne, wie der künstlichen terrestrischen Quellen, noch eine grosse Menge von Strahlen von hoher Brechbarkeit und kurzer Oscillationsdauer, welche auf die Netzhaut nicht wirken, ein Analogon der dunkeln Wärmestrahlen jenseits der Grenze des rothen Lichtes.

Die Oscillationsdauer und die von ihr direct abhängige Färbung betrachtete man bis in die neuere Zeit als den einzig unveränderlichen Charakter eines Lichtstrahls, während Intensität, Fortpflanzungsgeschwin-

digkeit und Brechbarkeit als wandelbar und abhängig von dem umgebenden Mittel erkannt worden waren. Jene Ansicht musste aufgegeben werden, nachdem es gelungen war, das prismatische Bild, dadurch, dass man es auf gewisse Substanzen fallen liess, beträchtlich zu verlängern, indem die vorher unsichtbaren ultravioletten Strahlen in Oscillationsdauer und Brechbarkeit herabgestimmt und sichtbar gemacht wurden. Diese Erscheinung, welche den Namen Fluorescenz erhalten hat, nimmt man in grosser Vollständigkeit wahr, wenn man ein reines Sonnenspectrum auf eine zwischen parallelen Glaswänden eingeschlossene Lösung von schwefelsaurem Chinin fallen lässt. Etwa von der Mitte der Linie *G* und *H* bis noch eine Strecke jenseits des äussersten Violett sieht man aus der Flüssigkeit Strahlen von himmelblauer Farbe hervorkommen. Durch dunkle Streifen, welche den blauen in der Chininschicht gebildeten Raum unterbrechen, sind auch in der Region der unsichtbaren Strahlen solche Stellen angedeutet, wie sie die Fraunhofer'schen Linien im sichtbaren Spectrum bezeichnen. Auch auf Curcumapapier, auf Papier, welches mit einem Absud von Rosskastanienrinde (Aesculinlösung) getränkt ist, oder auf einer Platte von uranhaltigem Glase (Canarienglas) tritt der ultraviolette, durch Fluorescenz, d. i. durch Erniedrigung der Brechbarkeit, sichtbar gewordene Theil des Spectrums hervor. Glas scheint die brechbarsten Strahlen in weit stärkerem Grade zu absorbiren, als der Quarz. Wendet man in dem Apparate, welcher zur Darstellung des Spectrums dient, gar kein Glas, sondern Linsen, Prismen und Tröge aus Quarz an, so gelingt es, das Spectrum jenseits der Linie *H* doppelt so lang zu erhalten, als bei Anwendung von Glas. Ganz besonders reich an unsichtbaren, stark brechbaren Strahlen ist das Licht des Volta'schen Funkens. Bei Anwendung elektrischen Lichtes und von Quarzapparaten erhielt Stokes ein sechs- bis achtmal so langes Spectrum, als das sichtbare Farbenbild unter den gewöhnlichen Umständen ist. Die Wellenlängen der ultravioletten Strahlen nehmen freilich in so starkem Verhältnisse nicht ab, als die Brechbarkeit zunimmt, wie die folgende Tabelle zeigt, welche für bestimmte dunkle Linien des ultravioletten Spectrums die Brechungscoëfficienten des ordentlichen Strahles im Quarz und die Wellenlängen in der Luft enthält.

Sichtbares Spectrum			Unsichtbares Spectrum.		
Linie.	Brechungs-coëfficient.	Wellenlänge.	Linie.	Brechungs-coëfficient.	Wellenlänge.
B	1,5414	0,0006878	*L*	1,5605	0,0003791
C	1,5424	0,0006564	*M*	1,5621	0,0003657
D	1,5446	0,0005888	*N*	1,5646	0,0003498
E	1,5476	0,0005260	*O*	1,5674	0,0003360
F	1,5500	0,0004843	*P*	1,5690	0,0003290
G	1,5546	0,0004291	*Q*	1,5702	0,0003232
H	1,5586	0,0003929	*R*	1,5737	0,0003091

Obwohl die äussersten violetten und die unsichtbaren Strahlen zur Fluorescenz am geeignetsten zu sein scheinen, so beschränkt sich doch die Erscheinung keineswegs ganz auf dieselben. Ein Decoct von Krapp in Alaunlösung giebt gelbes und orangegelbes Licht, etwa von der Linie *D* an bis über das äusserste Violett hinaus, eine alkoholische Lösung des Farbstoffes der Blätter reiches rothes Licht von der Linie *B* an bis zur Grenze des sichtbaren Spectrums. Es unterliegen in diesen Fällen die gelben, grünen und blauen Strahlen sämmtlich einer Veränderung ihrer Brechbarkeit.

Die Fluorescenz scheint wie die Phosphorescenz eine Eigenschaft der meisten Körper zu sein; nur treten beide Erscheinungen bei den meisten Substanzen in so geringem Grade auf, dass es besonderer Hülfsmittel und besonderer Aufmerksamkeit bedarf, um sie wahrzunehmen. Dass ein dunkler Körper nach aufhörender Bestrahlung selbstleuchtend geworden ist (Phosphorescenz) oder dass er während der Bestrahlung durch homogenes Licht, andersfarbiges Licht zurücksendet (Fluorescenz) beweist eine gegenseitige Einwirkung der Aetherschwingungen und der materiellen Moleküle. Diese Einwirkung kann so weit gehen, dass chemische Verbindungen durch dieselbe eingeleitet oder aufgehoben werden.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

Die Wahrnehmung, dass das Licht zum Gedeihen der Pflanzen und selbst des animalischen Lebens nothwendig ist, dass Pflanzen in dunklen Räumen dem spärlichsten Strahle einfallenden Tageslichtes zuwachsen, dass sie nur bei hinreichender Beleuchtung ihr natürliches Grün annehmen und kräftiges Wachsthum verrathen, die Beobachtung andererseits, dass eine grosse Zahl von Farbstoffen unter dem Einflusse des Lichtes

bleichen, sind hinreichend, die kräftige chemische Wirksamkeit der Lichtstrahlen zu beweisen. Indessen hat man dieselbe auch in Beziehung auf bestimmte chemische Verbindungen kennen gelernt. Chlor vereinigt sich mit Wasserstoff, Jod mit ölbildendem Gase nur unter dem Einflusse des Lichtes; unter demselben Einflusse zersetzt Chlor das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Salzsäure; Salpetersäure zerfällt in Sauerstoff und Untersalpetersäure, Metalloxyde werden reducirt oder zerfallen in Metalle und Hyperoxyde. — Zum Messen der chemischen Wirkung des Lichtes kann ein Gemenge von genau gleichen Aequivalenten Chlor und Wasserstoffgas, welches übrigens frei von der geringsten Beimengung anderer Gase sein muss, dienen. Das Gasgemenge wird in einen thermometerartigen, horizontal liegenden Glasapparat eingeschlossen und auf der Seite des Gefässes sowohl, als am Ende des Rohres durch Wasser abgesperrt, welches vorher mit grösster Sorgfalt mit jenen beiden Gasen, entsprechend dem Mischungsverhältnisse nach Aequivalenten und dem im Apparate herrschenden Drucke gesättigt worden ist. Das Gefäss des Apparates, von welchem jede Wärme- und fremde Lichtstrahlung abgehalten ist, wird der Bestrahlung derjenigen Lichtquelle ausgesetzt, deren chemische Intensität gemessen werden soll und die Menge des in der Zeiteinheit zu Salzsäuregas vereinigten und durch Absorption in der Sperrflüssigkeit verschwindenden Gasgemenges dient als Maass. Die Absorption geschieht sehr rasch, die durch die Vereinigung der Gase entbundene Wärme übt keinen merklichen störenden Einfluss und die chemische Wirkung hört mit Abschluss der bestrahlenden Quelle augenblicklich auf, so dass dieser von Bunsen und Roscoe ersonnene Apparat als ein brauchbares Instrument für die Messung der chemischen Wirkung des Lichtes erscheint.

Die meisten Silbersalze werden vom Lichte geschwärzt. Unter ihnen sind die Chlor-, Jod- und Bromverbindungen am empfindlichsten; sie schwärzen sich gleichfalls, aber man kennt die chemische Veränderung nicht, welche dabei stattfindet. Sie kann nicht in einer Trennung des Jods etc. vom Silber bestehen, wenn die Angabe mancher Forscher richtig ist, wonach das veränderte Jodsilber durch Bestrahlen mit rothem und gelbem Lichte wieder in den früheren lichtempfindlichen Zustand zurückversetzt werden kann. Gewiss ist aber, dass eine jodirte Silberplatte an den Stellen, an welchen sie durch Lichtwirkung verändert wurde, und in dem Grade, als die Veränderung vorgeschritten ist, die Fähigkeit erlangt, Quecksilberdämpfe an ihrer Oberfläche zu verdichten. Das an den feinen Quecksilbertheilchen zerstreute Licht giebt diesen Stellen auf den Daguerre'schen Lichtbildern ein weisses Ansehen, die Schattenpartien dagegen sind, nachdem das unveränderte Jodsilber mit unterschwefligsaurem Natron weggenommen worden ist, durch die gut polirte dunkle Metallfläche gegeben. Der die Lichtpartien darstellende Anflug von Quecksilber ist übrigens so empfindlich gegen die leiseste Berührung, dass das Daguerre'sche Bild erst durch einen dünnen

Ueberzug von Gold die erforderliche Dauer erhält. Die ausnehmende Schärfe der Lichtbilder auf Silberplatten beweist, dass die Wirkung photographischer Strahlen sich nicht wie diejenige der Wärmestrahlen von den unmittelbar getroffenen Molekülen auf benachbarte überträgt.

Fast gleichzeitig mit Daguerre's Erfindung wurde die von Talbot erfundene Methode, Lichtbilder auf Papier darzustellen, bekannt. Diese Methode besteht nach den neueren Vervollkommnungen darin, dass eine Spiegelplatte mit einem Ueberzuge von Collodion versehen wird, welchem vorher reines (von überschüssigem Jod freies) Jodkalium zugesetzt wurde. Durch Eintauchen der Platte in ein Bad von salpetersaurem Silberoxyd verwandelt man jenes Salz in das äusserst lichtempfindliche Jodsilber. Nach der Bestrahlung in der dunklen Kammer wird die Platte mit in Wasser gelöster Pyrogallussäure übergossen. Durch Reduction des Silbers an den vom Lichte getroffenen Stellen entsteht ein negatives Bild, d. h. ein solches, in welchem die Schattenpartien des Gegenstandes hell, die Lichtpartien dunkel erscheinen. Dieses Bild wird fixirt, indem alles noch vorhandene lichtempfindliche Jodsilber mit unterschwefligsaurem Natron oder mit Cyankalium weggenommen wird. Zur Darstellung positiver Bilder wird das negative auf eine mit Chlorsilber überzogene Papierfläche gelegt und der Wirkung des Sonnen- oder des Tageslichtes in der Art ausgesetzt, dass dieses nur durch das negative Bild zur Chlorsilberschicht gelangen kann. Nur unter den hellen Stellen des negativen Bildes kann eine Schwärzung des Chlorsilbers eintreten, man erhält demnach ein dem negativen entgegengesetztes oder positives Bild, welches gleichfalls mit unterschwefligsaurem Natron fixirt wird.

Die verschieden brechbaren Strahlen äussern eine sehr ungleiche chemische Wirkung; es sind namentlich die rascheren Oscillationen der blauen, violetten und ultravioletten Strahlen hierzu geeignet. Unter einem blauen Glase dem Sonnenlichte ausgesetzt, schwärzt sich Chlorsilber in wenigen Minuten, unter einem rothen oder gelben Glase ist es nach tagelanger Bestrahlung noch nicht merklich verändert. Dieselben Unterschiede nimmt man wahr, wenn man anstatt der Gläser hinlänglich dicke Schichten gefärbter Flüssigkeiten anwendet. Auch der vegetative Process schreitet bei Pflanzen, welche unter blaue Glasglocken gesetzt sind, ungleich rascher, als unter einer Glocke von rothem Glase fort. Die dunklen Wärmestrahlen verhalten sich bezüglich ihrer Durchgangsfähigkeit durch verschieden gefärbte Medien gerade umgekehrt, sie werden, ihrer geringen Brechbarkeit wegen (vergl. S. 275), von rothen Gläsern und Flüssigkeitsschichten in grösster Menge, von blauen Gläsern fast gar nicht durchgelassen. — Es kann eine Substanz selbst für das ganze sichtbare Farbenbild durchsichtig sein und dennoch die chemisch am kräftigsten wirkenden ultravioletten Strahlen absorbiren. Eine Schicht von schwefelsaurer Chininlösung z. B. hält alle Strahlen jenseits der Linie H im Violett vollständig zurück. Diese Strahlen erschöpfen ihre

lebendige Kraft in diesem Falle in den oben erwähnten Wirkungen der Fluorescenz. — Eine bestimmte Lichtmenge ist nur eines begrenzten Maasses chemischer Wirkung fähig. Strahlen, welche eine hinlänglich dicke Schicht von Chlorwasser durchdrungen haben, bringen, wenn man sie auf eine zweite Schicht von Chlorwasser fallen lässt, in dieser keine chemische Wirkung mehr hervor.

Aus der grossen Brechbarkeit der vorzugsweise chemisch wirkenden Strahlen ergiebt sich, dass bei Anwendung einer Kronflintglaslinse zu photographischen Zwecken, welche in der gewöhnlichen Weise für die sichtbaren Strahlen achromatisirt wurde, die Stelle grösster chemischer Wirksamkeit nicht mit dem Orte des schärfsten optischen Bildes zusammenfallen kann. Auf diesen Umstand kann bei der Wahl der Brennweiten der Kron- und Flintglaslinse Rücksicht genommen werden, wenn man die Brechung der ultravioletten Strahlen im Kron- und Flintglase kennt.

Von den magnetischen und elektrischen Kräften.

Magnetismus des Eisens.

Die magnetische Kraft ist eine Naturthätigkeit, der Schwere darin ähnlich, dass sich ihr Einfluss auf alle Körper und auf weite Entfernungen hin erstreckt. Während jedoch die Einwirkungen der Schwere mit den Zuständen der Körper und mit ihrer Lage im Raum in so enger Beziehung stehen, dass ihre Wahrnehmung auch der oberflächlichsten Beobachtung nicht entgehen konnte, so dass der Naturforschung fast nur die Aufgabe blieb, ihre Gesetze zu ergründen, gelangen die Aeusserungen magnetischer Thätigkeit in den meisten Fällen nicht so unmittelbar zur Anschauung; durch besondere Vorkehrungen müssen sie gewöhnlich erst hervorgerufen oder doch sichtbar gemacht, und mussten daher in ihrem ganzen Umfange erst entdeckt werden.

Mit dem Namen **Magnet** bezeichnet man Körper, welche die Eigenschaft besitzen, das Eisen anzuziehen, und bei genügender Entfaltung dieser anziehenden Kraft mehr oder weniger grosse Stücke desselben festzuhalten. Eisenerze, insbesondere Magneteisenstein zeigen dieses Verhalten zuweilen schon beim natürlichen Vorkommen; man nennt sie dann **natürliche Magnete**, zur Unterscheidung von den aus Eisen oder gehärtetem Stahl **künstlich** verfertigten **Magneten**. Natürliche Magnete kommen sehr häufig vor, bald in grossen Massen, wie in den Eisengruben Schwedens, Norwegens, Böhmens, des Harzes, in Elba, in Corsica u. s. w., bald nur in kleineren Stücken und oft sogar nur in ganz feiner Vertheilung in anderen Gebirgsarten, namentlich im Granit und Syenit eingesprengt. Die künstlichen Stahlmagnete sind gewöhnlich prismatische, gerade oder auch hufeisenförmig gebogene Stäbe. Sie bieten das vorzüglichste Mittel zum Studium der Eigenschaften magnetischer Körper sowie der Grundgesetze des Magnetismus.

Die Stahlmagnete zeigen das Vermögen, Eisenstücke anzuziehen und festzuhalten, hauptsächlich in der Nähe der beiden Enden. Gegen die Mitte hin nimmt dasselbe gewöhnlich sehr rasch ab, und in der Mitte eines jeden Stabes oder doch in der Nähe der Mitte findet sich rings um den Stab eine Zone, an welcher nicht das kleinste Eisenstückchen festgehalten wird, wie gross auch die Anziehung an den Enden sein mag. Man nennt diese unwirksame Stelle die neutrale Zone oder auch den Aequator des Magnetstabes. Die wirksamen Enden führen im Allgemeinen den Namen Pole.

Bei den hufeisenförmig gebogenen Stäben sind die Pole einander zugewendet und können durch geeignete Biegung einander hinlänglich nahe gerückt werden, um sie gleichzeitig zur Anziehung desselben Eisenstücks benutzen zu können. Man bemerkt, dass durch diese gleichzeitige Einwirkung ihr Tragungsvermögen sehr verstärkt und weit mehr als verdoppelt wird. Hufeisenmagnete eignen sich daher vorzugsweise, um grosse Eisenstücke sammt anderen an diesen hängenden Lasten festzuhalten.

Schmiedeeisen oder sogenanntes weiches Eisen wird am stärksten von den Magnetpolen angezogen. Ein Stück davon von passender Grösse, um beide Endflächen eines Hufeisenmagnets zu verbinden, heisst der Anker dieses Magnets. So oft letzterer ausser Gebrauch gesetzt wird, pflegt man diese Verbindung herzustellen, weil dadurch die sonst unausbleibliche allmälige Verminderung des Tragungsvermögens verhindert wird.

Magnetnadel. — Wenn man einen geraden Magnetstab so aufhängt, dass er um einen festen Punkt herum freie Beweglichkeit erhält, so nimmt er, sich selbst überlassen, eine bestimmte Richtung an, in die er, daraus entfernt, nach einer Reihe von Schwingungen immer wieder zurückkehrt. Einen in dieser Weise um einen festen Punkt schwingenden Magneten pflegt man, ohne Rücksicht auf seine Gestalt, eine Magnetnadel zu nennen.

Wagerecht schwingende Magnetnadeln richten sich ungefähr von Norden nach Süden. Ihr nach Norden gerichtetes Ende pflegt man dann ihren Nordpol, das nach Süden gerichtete ihren Südpol zu nennen.

Als Stützpunkt der horizontal schwingenden Nadel gebraucht man gewöhnlich eine vertical gestellte Stahlspitze, um welche sich der magnetische Stahlstab in horizontaler Lage im Gleichgewicht halten muss. Zu diesem Zwecke befindet sich in der Mitte der Nadel eine Durchbohrung, in welche ein Achathütchen eingesetzt wird. Die Achatfläche des letzteren, bestimmt, auf der Stahlspitze zu ruhen, hat eine mässige konische Vertiefung, wodurch während der Schwingungen die feste Stellung des Umdrehungspunktes gewahrt wird.

Wenn die Magnetnadel zu Messversuchen gebraucht werden soll,

umgiebt man sie, von dem Stützpunkte als Mittelpunkt genommen, mit einem Theilkreise, der in wagerechter Ebene so gestellt ist, dass das Ende des schwingenden Metallstabes, oder wenn derselbe nur geringe Länge besitzt, eine nadelförmige Verlängerung desselben unmittelbar an der Theilung vorübergeht. Eine solche Vorrichtung wird Compass oder Boussole genannt.

Wird die Boussole nach den Himmelsgegenden so gestellt, dass der durch den Nullpunkt der Theilung gehende grösste Durchmesser ihres Theilkreises mit dem Meridian des Ortes zusammenfällt, d. h. in der Richtung von Süden nach Norden geht, so bemerkt man an den meisten Orten der Erde, dass die ruhende Magnetnadel von dieser Richtung abweicht. Diese Abweichung oder Declination vom geographischen Norden ändert sich nicht nur von einem Orte zum anderen, sondern erfährt auch an ein und demselben Orte allmälige Veränderungen. Gegenwärtig ist die Declination in ganz Europa, mit Ausnahme des östlichen Russlands, westlich. Im grössten Theile von Asien und Amerika ist sie östlich. Die Grenzen der westlichen und östlichen Declination bilden Linien ohne Abweichung. Hier folgen die Angaben der Declination an einigen Orten von Mittel-Europa, so wie sich dieselben für das Jahr 1850 ergeben haben.

	Declination.				Declination.	
London . . .	22° 31′	westlich		München . .	15° 53,9′	westlich
Paris	20 35,8	„		Berlin . . .	15 20,8	„
Brüssel . . .	20 29,8	„		Prag	14 38,3	„
Mannheim . .	17 31	„		Wien	13 31,3	„
Göttingen . .	17 9,2	„		Ofen	12 20,4	„

Vor dem Jahre 1850 war die westliche Abweichung an allen diesen Orten grösser. Das Maximum war in Paris im Jahre 1814 gefunden worden. Es betrug daselbst 22° 34′. Gegenwärtig bemerkt man in ganz Mittel-Europa eine allmälige Abnahme von ungefähr sechs Minuten jährlich.

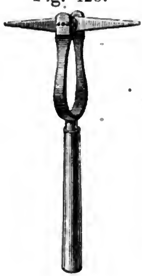
Eine senkrecht stehende Ebene, welche man sich durch die Pole der ruhenden Magnetnadel gelegt denkt, die also mit der Ebene des Meridians am Beobachtungsorte einen der Deklination gleichen Winkel bildet, heisst der magnetische Meridian dieses Ortes.

Magnetische Polarität. — Zum augenblicklichen Gebrauche kann jeder gerade Magnetstab als wagerecht schwingende Nadel benutzt werden, wenn man seinen mittelsten Theil mit einer Hülse von Papier oder von dünnem Messingblech umgiebt, die an einem Faden von ungedrehter Seide hängt. Angenommen, man habe zwei Magnetstäbe nach einander auf diese Weise aufgehängt und ihre gleichgerichteten Pole gleich gezeichnet, z. B. die beiden Nordpole mit dem Zeichen (+), die

beiden Südpole mit dem Zeichen (—). Während dann der eine Stab aufgehängt bleibt, nähere man seinem Nordpole den Nordpol des anderen Stabes, oder seinem Südpole den Südpol des anderen. In beiden Fällen wird der bewegliche Pol abgestossen. Nähert man dagegen einen beliebigen Pol des einen Stabes dem ungleich gezeichneten des anderen, so findet zwischen beiden Anziehung statt. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich, wenn man einen gezeichneten Magnetstab auf die Nadel der Boussole einwirken lässt. Immer findet man, dass die gleichgezeichneten oder gleichnamigen Pole einander abstossen, die ungleichnamigen einander anziehen. Die beiden Pole eines Magnetstabes sind also bezüglich ihrer Einwirkungen nach Aussen und auf andere Magnete einander entgegengesetzt. Man bezeichnet diesen Gegensatz mit dem Ausdrucke magnetische Polarität.

Die magnetische Polarität eines Magnetstabes beschränkt sich nicht bloss auf seine Enden, sondern ungefähr die Hälfte seiner Länge ist nordpolarisch, die andere Hälfte südpolarisch. Nur zeigt sich dieser Gegensatz in der Nähe der Enden am stärksten entwickelt. Man erkennt dies sehr leicht mit Hülfe des in Fig. 428 dargestellten Apparates, des Fühlers, der aus einer Magnetnadel besteht, deren Aufhängeweise sich nicht gerade durch einen hohen Grad der Beweglichkeit auszeichnet, wohl aber den Vortheil bietet, dass die Schwingungsebene der Nadel leicht in jede Lage gebracht werden kann. Man ertheile derselben eine Stellung, winkelrecht gegen die Längenrichtung des Magnetstabes, und führe die Nadel in dieser Lage an dem Stabe vorüber, an dem einen Ende, z. B. an dem Nordende beginnend. Man wird bemerken, dass bis gegen die Mitte des Weges nur der Südpol des Fühlers, wiewohl mit anfangs rasch, dann sehr langsam abnehmender Stärke angezogen wird. Ueber eine gewisse Grenze, die der neutralen Zone, hinaus geht die Anziehung in Abstossung über, und so bleibt es auf dem übrigen Theile des Weges.

Fig. 428.



Zuweilen deutet der Fühler bei der Anstellung des beschriebenen Versuches auf mehr als zwei Stellen stärkster Wirkung, auf sogenannte Zwischenpole oder Folgepunkte. Wie viele sich deren vorfinden mögen, so sind sie doch hinsichtlich ihrer Wirksamkeit nach Aussen immer nur von zweierlei Art, nämlich nordpolarisch oder südpolarisch, und immer wechseln diese beiden Polaritäten mit einander ab. In keinem Magnetstabe findet man nur die eine ausschliesslich ausgebildet.

Stahlmagnete, welche Folgepunkte besitzen, sind fehlerhaft magnetisirt.

Erdmagnetismus. — Wenn man eine kleine in horizontaler und verticaler Richtung bewegliche Magnetnadel über der neutralen

Zone eines starken, geraden Magnetstabes aufhängt, so nimmt sie eine horizontale, mit der Längenrichtung des Stabes gleichlaufende Lage an, doch so, dass ihr Nordpol sich dem Südpole des Stabes, ihr Südpol sich dem Nordpole des Stabes zuwendet. Wie oft man sie aus dieser Lage ablenken mag, sie kehrt immer wieder in dieselbe zurück. Rückt man ihren Aufhängepunkt aus der Aequatorialebene des Magnets gegen den einen oder anderen Pol desselben, so senkt sich ihre nach diesem Pol hin gerichtete Spitze, und über einer Zone, nicht weit vom Ende des Stabes, aber niemals am Ende selbst, nimmt die Nadel eine senkrechte Stellung an, woraus man schliessen muss, dass diese Gegend, welcher sich das mit entgegengesetzter Polarität behaftete Ende der Nadel so weit wie möglich zu nähern sucht, diejenige der stärksten Anziehung auf die Ferne ist. Ein sehr ähnliches Verhalten, wie über einem grossen Magnetstabe zeigt die Magnetnadel über der Oberfläche der Erde, wenn sie genau in ihrem Schwerpunkte aufgehängt ist und um diesen Punkt herum freie Beweglichkeit besitzt. Die so eingerichtete Nadel behauptet nur an gewissen Punkten unfern des Erdäquators eine wagerechte Lage. Diese Punkte bilden eine geschlossene krumme Linie, welche rings um die Erde herum läuft und den Aequator an zwei Stellen durchschneidet. Man nennt sie den magnetischen Erdäquator. Nördlich von dieser Linie senkt sich das nördliche und südlich das südliche Ende der Nadel, mehr und mehr, je weiter man sich vom Aequator entfernt. Dies ist die Neigung oder die Inclination der Magnetnadel. Auf einer Stelle der Erdoberfläche unter 70° 5′ N. B. und 263° 14′ O. L. von Greenwich stellt sich die Inclinationsnadel senkrecht, ihren Nordpol nach Unten. Auf einer zweiten Stelle, wahrscheinlich unter 72° 35′ S. B. und 152° 30′ O. L., stellt sie sich ebenfalls senkrecht, jedoch mit umgekehrter Lage der Pole. Es giebt nur diese beiden Punkte an der Erdoberfläche, über welchen die Inclinationsnadel eine senkrechte Stellung behauptet. Man nennt sie die magnetischen Erdpole. Eine wagerecht schwingende Magnetnadel ist über diesen Punkten völlig richtungslos (astatisch).

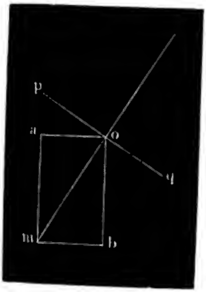
In den südlichsten Gegenden Deutschlands beträgt der Winkel der Inclination 63° und vergrössert sich im Norden bis zu 69°. Er ist im Westen von Deutschland etwas grösser als im Osten. In ganz Mittel-Europa vermindert er sich in der gegenwärtigen Zeit alljährlich um einige Minuten.

In Folge der grossen Aehnlichkeit des Verhaltens der Erde mit dem eines Magnets ist man genöthigt, sie selbst als einen Magneten zu betrachten. Der magnetische Meridian eines Ortes bezeichnet die Richtungsebene der magnetischen Erdanziehung oder Abstossung, die Inclination in dieser Ebene die Richtung der stärksten Kraft, die der Erdmagnet an diesem Orte auszuüben vermag.

In der wagerechten Ebene kann nur ein Theil dieser Kraft zur Wirksamkeit gelangen. Bezeichnet z. B. die Linie *om* (Fig. 429) die

Ruhelage der Inclinationsnadel, $aom = \alpha$ ihren Neigungswinkel mit der Horizontalebene, I die ganze Stärke der erdmagnetischen Kraft am Beobachtungsorte, so ist $I \cdot \cos \alpha = T$ die Grösse desjenigen Theiles derselben, der in wagerechter Richtung sich äussern kann. Ebenso wirkt in der Richtung des Lothes ob die magnetische Seitenkraft $I \sin \alpha$. Wäre die ganze Stärke der magnetischen Kraft an allen Punkten der Erdoberfläche gleich gross, so würde doch ihr wagerechter Theil T bei zunehmender Inclination abnehmen müssen. So erklärt es sich, warum über den magnetischen Erdpolen, bei einem Neigungswinkel von 90° (dessen Cosinus also 0 ist) die wagerechte Kraft ganz verschwinden, die wagerecht schwingende Magnetnadel folglich richtungslos werden muss. Die Magnetnadel lässt sich aber auch an jedem anderen Orte gegen die Einwirkung des Erdmagnetismus astatisch machen, wenn man sie nöthigt, um eine mit der Linie om gleichlaufende Axe, d. h. in einer die Richtung der Inclination winkelrecht durchschneidenden Ebene pq zu schwingen.

Fig. 429.



Bei magnetischen Messversuchen beschränkt man sich, soweit irgend möglich auf die wagerecht schwingende Nadel, weil sich diese von den bekannten Hindernissen der Bewegung am unabhängigsten herstellen lässt.

Die Magnetnadel ist ein Pendel, das magnetischen Einwirkungen folgt, ähnlich wie das Schwerependel der Schwerkraft. Nach dem Gesetze der Pendelschwingungen (S. 95) verhält sich die Kraft, welche das Pendel treibt, umgekehrt wie das Quadrat der Schwingungszeit, oder auch direct wie das Quadrat der Anzahl Schwingungen, die in einer bestimmten Zeit, z. B. in einer Minute, vollendet werden. Indem man ein und dasselbe magnetische Pendel nach und nach an verschiedenen Orten schwingen lässt, gewinnt man daher die erforderlichen Daten, um die Grösse der horizontalen magnetischen Kraft an diesen Orten zu vergleichen. Wirklich sind auf diesem Wege zahlreiche Messungen ausgeführt worden, aus welchen dann die ganze Stärke (Intensität) der magnetischen Kraft oder auch ihr verticaler Theil durch Rechnung abgeleitet werden konnte.

Die so abgeleiteten Werthe sind jedoch nur unter der Voraussetzung vergleichbar, dass die Nadel während der Versuchszeit ihre magnetische Beschaffenheit nicht verändert habe; denn die Erfahrung lehrt, dass ein und dieselbe Magnetnadel rascher oder langsamer schwingt, je nachdem sie mehr oder weniger magnetisch geworden ist. Auch ändert sich an ein und demselben Orte, mit jeder Nadel, die man zu den Versuchen wählt, der unmittelbare Zahlenausdruck für die aus der Schwingungszeit berechnete

Kraft. Man erkennt hieraus, dass die Kraft, womit der Erdmagnetismus eine Magnetnadel richtet, eine zusammengesetzte Grösse ist, zusammengesetzt aus der wirklichen Intensität des Erdmagnetismus, multiplicirt mit der magnetischen Kraft der schwingenden Nadel, ähnlich wie der Druck eines schweren Körpers, sein Gewicht, zusammengesetzt ist aus der wechselseitigen anziehenden Kraft seiner eigenen Masse und derjenigen der Erde (S. 77). Nennt man T die horizontale Intensität des Erdmagnetismus an einem Orte, m die magnetische Kraft einer Nadel, so giebt das Product $T \cdot m$ die diese Nadel richtende Kraft, d. i. die Directionskraft des Erdmagnetismus. Man sieht ein, dass diese Kraft nur so lange, als m unverändert bleibt, der erdmagnetischen Kraft selbst proportional gesetzt werden kann.

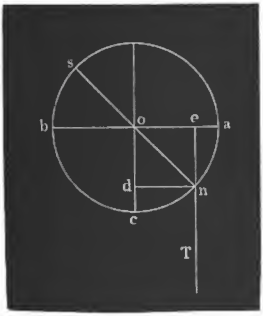
Der Erdmagnetismus wirkt gleichzeitig auf alle Theile der Magnetnadel, die mit Magnetismus behaftet sind, und bei der im Vergleiche zur Grösse eines Magnetstabes jedenfalls sehr grossen Entfernung seines Sitzes sind die Richtungslinien aller dieser Wirkungen als gleichlaufend anzunehmen. Man denke sich die Nadel winkelrecht gegen ihren Meridian gestellt, so wird jedes magnetische Theilchen derselben, durch die Erdkraft getrieben, auf die Drehung um den Aufhängepunkt einen gewissen Einfluss haben, und zwar einen um so grösseren, je weiter es von der Mitte entfernt liegt. Multiplicirt man die magnetische Kraft eines beliebigen Theilchens der Nadel mit seinem Abstande vom Drehpunkte, so ist das erhaltene Product das statische Moment dieses Kraftantheiles. Man bezeichne die Summe der statischen Momente aller magnetischen Theile auf der Nordseite der Nadel mit μl, und es bedeute μ die ganze Menge der auf dieser Seite vorhandenen nord-magnetischen Kraft, so ist l derjenige Abstand vom Drehpunkte, in welchem man sich die Kraft μ in einem einzigen Punkte concentrirt denken muss, damit sie auf die Drehung der Nadel genau denselben Einfluss äussern kann, wie die auf ihrer Nordseite wirklich vorhandenen, jedoch über zahllose Punkte zerstreuten magnetischen Kräfte. Eben so kann man sämmtliche auf der Südseite des schwingenden Stabes vertheilten Kräfte durch eine Kraft $-\mu$ ersetzen, welcher der Hebelsarm $-l$ zugehört. Es ist aber $(-\mu)(-l) = \mu l$, wie vorher. D. h. die auf beiden Seiten vorhandenen Kräfte unterstützen sich bei der Drehung; wie natürlich, da auf der einen Seite Anziehung, auf der anderen Abstossung erfolgt. Man nennt $2 \mu l = M$ das magnetische Moment eines Magnetstabes, $2 l$ die Scheidungsweite seines nach Aussen thätigen Magnetismus, oder auch seine magnetische Axe, weil diese Linie die beiden Punkte verbindet, in welchen man die ganze magnetische Kraft des Stabes concentrirt denken kann. Offenbar haben diese Punkte bezüglich der Einwirkung eines Magnetstabes auf die Ferne, z. B. auf den Erdmagnetismus, genau dieselbe Bedeutung, wie der Schwerpunkt eines Körpers mit Rücksicht auf die Erdanziehung. Sie bilden die eigentlichen Mittelpunkte der magnetischen Thätigkeit. Häufig gebraucht man für diese ideellen Punkte den Aus-

druck Magnetpole. Wir werden demselben in der Folge vorzugsweise diesen Sinn beilegen.

Da die Kräfte $+\mu$ und $-\mu$ für die Drehung einander unterstützen, so ist es gerade so, als ob nur eine einzige Kraft 2μ im Abstande l vom Drehpunkte der Nadel vorhanden wäre. Auf diese wirkt der horizontale Theil des Erdmagnetismus und bildet mit ihr das Drehungsmoment $2\mu\,.\,l\,.\,T$. Aus der Schwingungszeit einer Nadel lässt sich unmittelbar nur ihr Drehungsmoment ableiten. Für verschiedene Magnetstäbe, die man an demselben Orte, also für gleichen Werth des Erdmagnetismus schwingen lässt, verhalten sich aber die magnetischen Momente wie die Drehungsmomente.

Wenn eine Magnetnadel aus ihrer natürlichen Ruhelage abgelenkt ist, so sucht sie der Erdmagnetismus in dieselbe zurückzuführen. Die Kraft, womit dieses geschieht, besitzt jedoch nur dann das Moment $2\mu l T$, wenn die Nadel anstatt der Ruhelage oc (Fig. 430) die damit winkelrechte Stellung oa einnehmen musste; denn bei einer beliebigen anderen Ablenkung, entsprechend einem Winkel $con = \alpha$, verkürzt sich der Hebelsarm l im Verhältnisse der Linie oa zu oe; oder statt eines Hebelsarmes oa hat man oe, also statt l den Werth $l\,.\,\frac{oe}{oa}$ zu setzen. Da das Verhältniss $\frac{oe}{oa}$ bekanntlich durch $\sin\alpha$ ausgedrückt wird, so kann man auch allgemein schreiben: das Moment der Kraft, wodurch die abgelenkte Nadel zurückgerufen wird, ist $2\mu l \sin\alpha\, T = M\,.\,T\,.\,\sin\alpha$.

Fig. 430.

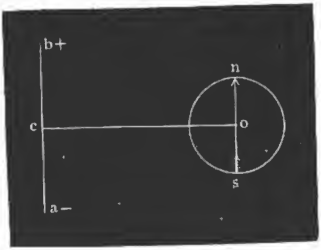


Kraft magnetischer Stahlstäbe. — Magnetstäbe wirken, wie wir schon gesehen haben, in ähnlicher Weise wie der Erdmagnetismus auf die Magnetnadel; sie verändern dadurch, je nach ihrer Stärke und der Art ihrer Annäherung mehr oder weniger den von der Erde ausgeübten Einfluss. Wenn die Annäherung eines kräftigen Stabes in ungefähr wagerechter Lage geschieht und wenn dabei seine Axe, d. h. die Verbindungslinie seiner Pole die Meridianebene der Nadel nicht verlässt, so kann die letztere in ihrer gewöhnlichen Ruhelage verharren; ihre Schwingungszeit erfährt aber stets eine Veränderung; sie wird beschleunigt oder verlangsamt, je nachdem die einander zunächst stehenden Pole beider Magnete ungleichnamig oder gleichnamig sind. Im letzteren Falle wird die Nadel, sobald eine gewisse Grenze der Annäherung des Stabes erreicht oder überschritten ist, umgedreht, zum Zeichen, dass der Einfluss des Erdmagnetismus vollständig überwunden worden. Kurze

Magnetnadeln können auf diesem Wege, bei passender Annäherung eines kräftigen Stabes fast richtungslos (astatisch) gemacht und dadurch ihre Empfindlichkeit gegen andere magnetische Einwirkungen in sehr hohem Grade gesteigert werden.

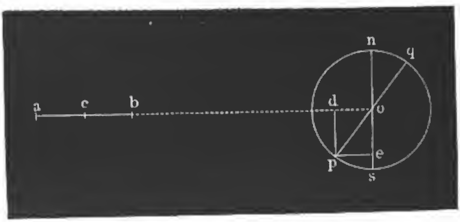
Angenommen, der Magnetstab werde so gerichtet, dass seine mit dem Meridian der Nadel parallel laufende Axe in deren Schwingungsebene fällt, während zugleich die Verbindungslinie *co* (Fig. 431) der Mittelpunkte beider Magnete den Meridian winkelrecht durchschneidet. Bei vorsichtiger Annäherung des Stabes in dieser Lage verharrt die Nadel in Ruhe, mögen nun die Pole beider Magnete in gleichem oder in entgegengesetztem Sinne gerichtet sein. Im einen Falle findet zwischen den je nach gleicher Himmelsgegend gewendeten Polen Abstossung, im anderen Falle Anziehung statt. Da gleichwohl keine Bewegung erfolgt, so müssen sich diese Kräfte im Gleichgewichte halten. Es folgt hieraus, dass die auf beiden Seiten eines Magnetstabes entwickelten Polaritäten von absolut gleicher Stärke sein müssen.

Fig. 431.



Jede Drehung des Stabes um seinen Mittelpunkt veranlasst eine Ablenkung der Nadel. Dieselbe erreicht ihren grössten Werth, wenn der Stab eine solche Lage erhält, dass seine Axe in die Verbindungslinie beider Mittelpunkte fällt. Es sei *ns* (Fig. 432) die Richtung des Meridians, $pos = \alpha$ der unter dem Einflusse eines Magnetstabes *ab* bewirkte Ablenkungswinkel. Die zurückführende Kraft des Erdmagnetismus ist, wie vorher bewiesen wurde, $mT \sin \alpha$. Wenn die Richtungslinien der von den Polen des Stabes gegen die der Nadel wirkenden Kräfte gleichlaufend wären, so würde man bei der Ablenkung *pos* die Linie *oe* als den Hebelsarm dieser Kräfte ansehen dürfen (Vergl. S. 471). Für den Fall sehr kurzer Magnetnadeln oder sehr grosser Abstände des Magnetstabes ist dies, wenigstens annäherungsweise, anzunehmen. Die Linie *oe*, bezogen auf $po = l$, nennt man bekanntlich $l \cos \alpha$; die bewirkte Ablenkung verhält sich demnach wie die vom Stabe ausgeübte Kraft und wie das magnetische Moment $m = 2 \mu l$ der Nadel, multiplicirt mit dem Cosinus des Ablenkungsbogens.

Fig. 432.



Die Ablenkung steht ausserdem in einer bestimmten Beziehung zum Abstande des Magnetstabes von der Nadel, sowie zum magnetischen Momente des ersteren. Die Erfahrung giebt hierüber folgende Auskunft. Wenn die Magnetnadel sehr kurz und der Stab so weit davon entfernt ist, dass die Hälfte seiner Länge weniger beträgt als $^1/_{10}$ des Abstandes vom Mittelpunkt des Stabes zum Mittelpunkt der Nadel, so verhält sich die Stärke der Einwirkung auf die letztere direct wie das doppelte magnetische Moment (M) des Stabes und umgekehrt wie die dritte Potenz des Abstandes (R) beider Mittelpunkte. Die ganze Wirkung des Stabes bei einer Ablenkung α der Nadel entspricht demnach dem Momente $\frac{2\,Mm}{R^3}\cos\alpha$, und wenn sich bei dieser Ablenkung das Gleichgewicht mit der Wirkung des Erdmagnetismus herstellt, ist:

$$\frac{2\,Mm}{R^3}\cos\alpha = m\,T\sin\alpha,$$

woraus folgt:

$$\frac{M}{T} = \frac{R^3 \tang \alpha}{2}.$$

Zu demselben Ausdrucke, welchen wir hier als eine Folgerung aus Messversuchen kennen gelernt haben, führt die Rechnung, wenn man derselben die Annahme zu Grunde legt, dass die Stärke der Einwirkung zwischen zweien mit magnetischer Kraft behafteten Punkten (Anziehung sowohl als Abstossung) im geraden und zusammengesetzten Verhältnisse stehe der Grösse der magnetischen Kräfte an diesen Punkten, und im umgekehrten zum Quadrate ihrer Entfernung von einander. Die Rechnung giebt jedoch obigen Ausdruck nur als eine erste Annäherung, mit der Wahrheit um so mehr übereinstimmend, je grösser der Abstand zwischen Nadel und Stab.

Weiter oben (S. 471) ist gezeigt worden, dass das Drehungsmoment MT eines Magnetstabes aus seiner Schwingungszeit bestimmt werden kann, indem man denselben als Magnetnadel aufhängt und schwingen lässt. So entsteht noch eine zweite Gleichung, welche M und T enthält. Durch die Verbindung dieser beiden Gleichungen kann sowohl die Stärke des horizontalen Erdmagnetismus, wie die Grösse des magnetischen Momentes eines Magnetstabes, beide, als ganz unabhängige Zahlenwerthe, abgeleitet werden.

Die Kenntniss des magnetischen Momentes eines Magnets giebt Aufschluss auf seine Wirksamkeit in die Ferne, z. B. auf die entfernte Magnetnadel, nicht aber bezüglich seines Tragungsvermögens, welches letztere hauptsächlich von der magnetischen Entwickelung derjenigen Stelle, deren Tragkraft in Anspruch genommen werden soll, sowie ihrer nächsten Umgebung abhängig ist.

Die Kraft, welche ein Magnet auf die Ferne ausübt, ist das Resultat der Einwirkungen aller der über seine ganze Länge vertheilten magnetischen Kräfte, die auf der einen Hälfte des Stabes positiv, auf der ande-

ren negativ, folglich in ihrer Wirksamkeit einander entgegengesetzt sind. Dass Magnete unter diesen Umständen gleichwohl einen merklichen Einfluss aus der Entfernung äussern können, ist eine Folge des ungleichen Abstandes ihrer Pole von dem influencirten Punkte. So erklärt es sich, dass zwei Magnetstäbe bei gleichem Tragungsvermögen dennoch eine ungleiche Ablenkung der Nadel bewirken, wenn ihre Momente ungleich sind, z. B. der eine bei gleicher magnetischer Entwickelung der Endflächen eine grössere Länge besitzt als der andere.

Eine Prüfung der Einwirkung des einen Poles eines Magnetstabs auf die Nadel, ziemlich unabhängig von dem gleichzeitigen Einflusse des anderen Poles lässt sich innerhalb gewisser Grenzen auf folgende Art erreichen. Man bringt einen zwei bis drei Fuss langen, dünnen, magnetisirten Stahldraht (Fig. 433) in senkrechter Stellung in den Meridian

Fig. 433.



einer ganz kurzen, wagerecht schwingenden glasharten Magnetnadel, so dass ihre Magnetaxe in gleicher Höhe mit derjenigen Stelle des Drahts zu liegen kommt, deren magnetische Kraft geprüft werden soll. Bei dieser Anordnung kann nämlich die Wirksamkeit der entlegeneren Stellen des Drahts, theils wegen der weit grösseren Entfernung, theils wegen der schiefen Richtung (als verhältnissmässig sehr gering), unbeachtet beiben. Die Schwingungen erfolgen jetzt unter dem gleichzeitigen Eindrucke des Erdmagnetismus und der der Prüfung unterworfenen Stelle des Drahts. Die Summe dieser beiden Kräfte verhält sich umgekehrt wie das Quadrat der Schwingungszeit. Bringt man davon die Kraft, welche der Erdmagnetismus allein ausübt, oder richtiger das Drehungsmagnet Tm der Nadel in Abzug, so bleibt die vom Draht ausgeübte Kraft als Rest. Indem man diesen Rest bei verschiedenen wagerechten Abständen des einen Poles des Drahts vom Mittelpunkte der Nadel bestimmte, wurde gefunden, jedoch nur innerhalb sehr beschränkter Grenzen der Abstände: dass diese Zahlenwerthe sich verhielten umgekehrt wie die Quadrate der Abstände vom Pole bis zum Mittelpunkte der Nadel; also eine directe Bestätigung und Vervollständigung des durch die Ablenkungsversuche für weite Entfernungen bewiesenen Gesetzes. Schwingt die Nadel in geringem und immer gleichem Abstande vom Drahte, aber nach und nach gegenüber verschiedenen Stellen seiner Länge, so gewinnt man die nöthigen Erfahrungsdaten, um das Verhältniss der Zunahme der Kraft von der Mitte nach den Enden zu berechnen. So hat man gefunden, dass diese Zunahme anfangs fast unmerklich ist, näher dem Ende aber sehr rasch fortschreitet und am äussersten Rande eines Magnetstabes ihr Maximum erreicht.

Gut gehärtete Magnetstäbe von ungleicher Länge bei gleichem Querschnitte zeigen, bis zum Maximum magnetisch gemacht, in der

Nähe ihrer Enden gleiche magnetische Stärke, sobald ihre Länge diejenige von 7 bis 8 Zoll erreicht. Von der Intensität an den Endflächen der Stäbe ist ihr Tragungsvermögen abhängig.

Gebundener Magnetismus. — Wenn man zwei gleiche Magnetstäbe mit ihren gleichnamigen Polen aufeinander legt, so ist nunmehr ihr gemeinschaftliches Tragungsvermögen grösser als dasjenige eines einzelnen Stabes. Dasselbe gilt für die Wirkung auf die entfernte Magnetnadel. Legt man sie aber mit verkehrten Polen aufeinander, so hebt der eine die Wirksamkeit des anderen auf, so dass beide, so lange ihre ungleichuamigen Pole in Berührung bleiben, fast unmagnetisch zu sein scheinen. Diese obschon wirklich vorhandenen, doch hinsichtlich ihrer Thätigkeit nach Aussen nicht wahrnehmbaren magnetischen Kräfte nennt man gebundenen Magnetismus.

Wird ein Magnetstab von beliebiger Länge in der Mitte durchschnitten, so werden die scheinbar auf beiden Seiten seiner Mittellinie vertheilten magnetischen Kräfte nicht, wie man erwarten könnte, getrennt, sondern man erhält dadurch zwei Magnete, jeden mit zwei Polen; und zwar bildet sich an der Seite des Durchschnitts gegen den Nordpol hin ein Südpol, an der anderen Seite ein Nordpol. Werden beide Stücke wieder zusammengerückt, so verschwinden die neu entstandenen Pole und man erhält wieder, wie früher, einen einzigen Magnet mit zwei Polen. Kehrt man beide Stücke um und bringt die früheren Endflächen in Berührung, so verschwinden die ursprünglichen Pole, und die neu entstandenen bleiben als einzige Pole des Magnets. Die in Folge der Theilung des Magnets an der Trennungsfläche zum Vorschein gekommenen Kräfte sind also nicht erst im Augenblicke der Trennung erzeugt worden. Sie waren schon vorher da, aber gerade in dem Verhältnisse, um einander in ihren Wirkungen nach Aussen vollständig aufheben oder binden zu können.

Ein Magnet, wo immer man denselben zerschneiden mag, zerfällt stets in zwei Magnete mit gleichgerichteten Polen. Wollte man als Durchschnittsstelle einen der Pole selbst wählen, gleichwohl würde auf der einen Seite des Schnitts ein Nordpol, auf der anderen ein Südpol zum Vorschein kommen. Weder die eine, noch die andere der beiden magnetischen Kräfte hat also ihren Sitz ausschliesslich oder auch nur vorzugsweise auf der Seite ihres gleichnamigen Poles. Beide müssen vielmehr gleichzeitig nicht nur auf den zwei Seiten der neutralen Zone, sondern sogar in jedem noch so kleinen ablösbaren Theile vorhanden sein. Man wird hierdurch zu dem Schlusse berechtigt, dass nicht nur Abschnitte von messbarer Grösse, sondern dass selbst die Atome eines Magnets polarisch sind und sich in einem jeden ausgebildeten Magnete mit ihren ungleichnamigen Polen aneinanderreihen.

Magnetismus des weichen Eisens. — Schmiedeeisen, zumal wenn es unrein und durch wiederholtes Bearbeiten hart geworden ist,

zeigt häufig eine dauernde magnetische Beschaffenheit oder doch Spuren davon. Es kann unmagnetisch gemacht werden, wenn man es in wagerechter und gegen den magnetischen Meridian winkelrechter Lage gleichzeitig seiner ganzen Länge nach zum Glühen erhitzt, dann bei unveränderter Stellung wieder erkalten lässt. Durch dieselbe Behandlung kann man auch den Stahlmagneten ihre Polarität entziehen.

Nicht magnetisches Eisen, wenn man es mit dem Pole eines Magnets in Berührung bringt, zieht wieder andere Eisenstücke an. Es zeigt dieses Verhalten, auch wenn es nur in der Nähe des Poles, so wie Fig. 434 andeutet, aufgestellt wird. Man bemerkt in diesem Falle, dass es an den Enden die stärkste und an einer Stelle zwischen den Endpunkten gar keine Anziehung äussert. Mittelst des Fühlers (siehe Fig. 428) überzeugt man sich leicht, dass das dem Pole des Stahlmagnets zunächst liegende Ende die ungleichnamige Polarität, das entferntere Ende die gleichnamige angenommen hat. Wird ein kleiner Eisenstab in wagerechter Lage aufgehängt, so schwingt er vor dem Magnetstabe ähnlich einer Magnetnadel und nimmt eine bestimmte Ruhelage an, aus der er durch Annäherung eines anderen Magnets von der Seite her abgelenkt werden kann. Das Eisen nimmt also unter dem Einflusse eines Magnets selbst magnetische Polarität an. Diese Polarität ist jedoch nur wenig haftend. Durch Umkehrung des Eisenstabs wechseln sogleich auch seine Pole; sie verschwinden, wenn der Stahlmagnet entfernt wird.

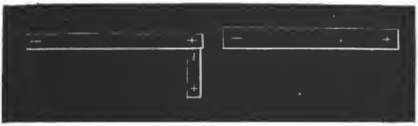
Fig. 434.



Wenn man den Eisenstab *ab* (Fig. 434) dem Pole des Stahlmagnets allmälig näher rückt, so wächst die anziehende Kraft des gleichnamigen Pols des ersteren. Zugleich rückt die neutrale Zone, welche sich anfangs in der Mitte des Eisenstabs befand, mehr und mehr gegen das Ende *a*, fällt bei einer gewissen Annäherung mit diesem zusammen und verschwindet endlich ganz. Der Eisenstab erscheint dann überall nur mit der gleichnamigen Polarität behaftet. Wählt man zu diesem Versuche einen Eisenstab, dessen Länge und Dicke dem des magnetischen Stahlstabs gleichkommt, so bemerkt man, dass die magnetische Kraft des letzteren, da wo beide Stäbe mit ihren Endflächen zusammenstossen, fast ganz verschwindet. Legt man beide Stäbe der Länge nach aufeinander, so bleibt von ihrer Wirksamkeit nach Aussen nur ein ganz kleiner Rest, gerade als hätte man zwei Magnete mit verkehrten Polen in wechselseitige Berührung gebracht. Zwischen den bleibenden magnetischen Kräften des Stahls und den durch letzteren erst hervorgerufenen Kräften des weichen Eisens, findet also ähnlich wie zwischen den ungleichnamigen Polen zweier Stahlmagnete eine wechselseitige Einwirkung und Bindung statt.

Es ist aus dem Vorhergehenden einleuchtend, dass ein Stück Eisen (Fig. 435), das von einem Pole eines Magnets festgehalten wird, an der angezogenen Stelle die ungleichnamige Polarität, hier die negative, besitzt.

Fig. 435.



Nähert man diesem angezogenen Ende den negativen Pol eines zweiten kräftigeren Magnets, so strebt dieser, die Polarität des Eisens wieder aufzuheben. Die Folge ist, dass dasselbe bei einer gewissen Annäherung abfällt. Dasselbe geschieht, wenn man den positiven Pol des stärkeren Magnets dem Eisenstücke von Unten nähert. Nähert man dagegen den negativen Pol von Unten, oder den positiven von Oben, so wird das Eisen nur um so sicherer getragen. Das magnetische Tragungsvermögen hängt also davon ab, dass das festgehaltene Eisen selbst magnetisch wird und dem anziehenden Pole immer eine ungleichnamige Polarität darbietet. Je vollständiger diese entwickelt wurde, um so stärker ist die Anziehung. Es leuchtet hieraus ein, warum die gleichzeitige Einwirkung beider Pole auf die beiden Enden eines Eisenstabs das Tragungsvermögen so ungemein begünstigt. Auch ist es einzusehen, warum grosse Eisenstücke stärker angezogen werden, als kleinere.

Wenn man zwei Magnetstäbe mit ihren gleichnamigen Polen aufeinanderlegt, so wird das Tragungsvermögen jedes einzelnen derselben weit mehr verstärkt, als die Summe der Anziehungen beider Stäbe (jeder für sich, und in dem gewählten Abstande von der angezogenen Fläche genommen) beträgt. Liegt der eine Stab mit verkehrten Polen auf der Oberfläche des anderen, so wird das Tragungsvermögen an der unteren Fläche dieses letzteren weit mehr vermindert, als dem Unterschiede der Einwirkungen beider Stäbe entspricht. Berührt man nur die eine Endfläche eines Magnetstabs mit dem einen oder anderen Pole eines zweiten sehr kräftigen Magnets, so kann dadurch die Polarität der anderen Endfläche des ersteren Stabs vorübergehend, d. h. so lange die Berührung dauert, verstärkt oder auch vermindert und selbst umgekehrt werden. Dieses Verhalten zeigt sich dann am auffallendsten, wenn der Magnetstab kurz und aus schlecht gehärtetem Stahl verfertigt ist. In dem Stahl, zumal bei geringer Härte, müssen sich also eine Menge Eisentheile vorfinden, welche ähnlich wie die Theile des weichen Eisens magnetischen Einwirkungen gehorchen.

Theorie des Magnetismus. — Um die Erscheinungen der magnetischen Anziehung und Abstossung zu erklären, geht man gegenwärtig von der Vorstellung aus, dass die magnetische Polarität eine wesentliche und bleibende Eigenschaft der Atome des Eisens ist, eine Eigenschaft, welche sie sogar in ihren Verbindungen nicht verlieren, die jedoch im natürlichen Zustande der Körper gewöhnlich unbemerkbar

bleiben muss, weil beide Pole eines jeden Atoms eine gleich grosse, aber entgegengesetzte Wirksamkeit besitzen, und ihr Abstand, verglichen mit jeder messbaren Entfernung, verschwindend klein ist. Eine nach Aussen fühlbare magnetische Wirksamkeit kommt erst dann zum Vorscheine, wenn die Atome oder doch ein grosser Theil derselben, durch irgend äussere Einflüsse gedreht, eine solche Richtung erhalten, dass sie sich mit ihren ungleichnamigen Polen aneinanderreihen, ganz so, wie man es beim Zerschneiden eines Magnets in kleinere Stücke gefunden hat. Wenn ein Theil der polaren Atome eines Körpers, durch eine äussere magnetische Einwirkung in diese Richtung übergeführt, oder, wie man sich dann ausdrückt, magnetisch vertheilt ist, so wirkt jeder dieser kleinen Magnete seinerseits wieder als vertheilende Kraft gegen andere Eisentheile, die in der Richtung seiner Magnetaxe liegen, aber noch nicht magnetisch gerichtet sind. Auf dieser Verstärkung magnetischer Entwickelung, erzeugt durch die wechselseitige Einwirkung der polaren Atome, beruht die zunehmende Stärke des freien Magnetismus nach den Enden der Eisen- und Stahlstäbe. Winkelrecht gegen die Längenrichtung der Stäbe wirken die Magnetpartikeln einander störend, indem ihre nebeneinanderliegenden gleichartigen Pole sich abstossen, die ungleichartigen sich anziehen. Aus beiden Gründen suchen die in demselben Querschnitt eines Magnetstabes liegenden und magnetisch gerichteten Theilchen sich wechselseitig aus ihren Lagen zu verdrängen. Hierin liegt die Ursache, dass die Stärke der magnetischen Entwickelung, die Grösse des Momentes, eines Magnetstabs mehr von der Länge als von der Grösse seiner Masse abhängig ist.

In dem weichen Eisen wird die Drehung seiner Atome nach bestimmter Richtung leicht bewirkt. Schon die Annäherung eines Magnetpoles kann dazu genügen. Die Theile des gehärteten Stahls gehorchen dagegen weniger willig einer äusseren vertheilenden Kraft, und setzen derselben theilweise, mehr oder weniger je nach dem Grade der Härtung, einen sehr grossen Widerstand entgegen. Man nennt denselben die Coërcitivkraft. Derselbe Widerstand oder Mangel an Beweglichkeit hindert dagegen auch die Atome des Stahls oder doch einen grossen Theil derselben, in ihre natürliche Gleichgewichtslage zurückzutreten, nachdem sie einmal gezwungen worden waren, die magnetische Richtung anzunehmen.

Das Magnetisiren des Stahls ist nach dieser Vorstellungsweise eine Operation, darauf berechnet, durch eine magnetisch richtende Kraft von überwiegender Stärke die Coërcitivkraft einer Stahlstange an allen Punksen ihrer Länge in der Vollständigkeit und Gleichförmigkeit zu überwältigen, dass dadurch eine regelmässige magnetische Vertheilung herbeigeführt wird. Zur Erreichung dieses Zweckes bedarf man je nach den Dimensionen und dem Härtegrad der Stäbe verschiedener Hülfsmittel.

Magnetisirungs-Methoden. — Ist es ein dünner Stahlstreifen (z. B. ein Stück einer Uhrfeder) von geringer Länge, welcher magne-

tisirt werden soll, so genügt es, denselben am einen Ende auf den Rand der Endfläche eines kräftigen Magnetstabs aufzusetzen, über diesen hin bis zum anderen Ende zu bewegen und diese Operation mehrmals, immer in gleichem Sinne zu wiederholen, um den Streifen so stark wie möglich magnetisch zu machen. An dem Ende, womit der wirksame Magnetpol zuletzt in Berührung war, entsteht ein ungleichnamiger Pol, an dem entgegengesetzten der gleichnamige. Man muss sich hüten, mit dem Stahlstreifen über den erzeugenden Pol zurückzufahren, weil dadurch der erzeugte Magnetismus ganz oder theilweise wieder aufgehoben wird. Man nennt das beschriebene Verfahren den einfachen Strich. Bei dicken Stahlstäben angewendet, wirkt es nicht energisch genug, und lange Stäbe bekommen leicht Folgepunkte.

Der sogenannte Doppelstrich ist wirksamer. Zwei Magnete von gleicher Stärke werden auf der Mitte des Stabs, der magnetisch werden soll, mit ungleichartigen Polen aufgesetzt und gleichmässig, am besten in etwas geneigter Lage nach den Enden geführt. Die Wirkung dieser Art des Streichens wird noch verbessert, wenn man an beide Enden des Stabs grosse Stücke weichen Eisens anlegt. Noch besser ist es, beide Pole des werdenden Magnets durch eine zusammenhängende Eisenmasse zu verbinden. Ist der Stab hufeisenförmig gebogen, so genügt zur Verbindung oder Verankerung seiner Endflächen ein einziges gerades Stück Eisen. Man setzt dann die Pole eines fertigen Hufeisenmagnets auf die Biegung des Stahlstreifens und streicht von hier bis über die Enden desselben hinaus. Der Streichmagnet wird abgehoben, nach der Biegung zurückgebracht und dieselbe Operation so oft wiederholt, als etwas dadurch gewonnen wird. Hat man fertige, sehr kräftige Magnete, so ist es vortheilhaft, ihre Pole an den Enden des Stahlstreifens so anzulegen, dass sie mit den daselbst hervorzubringenden Polen ungleichnamig sind.

Gehören diese angelegten Pole sehr starken Magneten an, so lässt sich der Doppelstrich dahin abändern, dass man einen Hufeisenmagnet in der Mitte des Stahlstreifens aufsetzt, gleichmässig nach dem einen und anderen Ende hin und her bewegt und endlich wieder aus der Mitte lothrecht abhebt.

Der magnetisch gewordene Stab hat das Maximum der Stärke, die er unter den gegebenen Umständen annehmen kann, erreicht, wenn seine Einwirkung auf eine entfernte Magnetnadel nach wiederholtem Streichen sich nicht weiter vermehrt.

Schlechter oder auch nur unvollkommen gehärteter Stahl erhält bei gut ausgeführtem Doppelstrich mehr Magnetismus, als er später, nach Abnahme des Ankers, zurückzuhalten vermag. Man sagt: er ist übersättigt. Dagegen setzt glasharter Stahl, in Form grösserer Stäbe, der magnetischen Einwirkung einen sehr grossen Widerstand entgegen. Weil es nun schwer hält, den härtesten Stahl bis zur Grenze seiner Coërcitivkraft zu magnetisiren, so wählt man zu grösseren Hufeisenmagneten häu-

fig einen durch Anlassen theilweise wieder enthärteten Stahl. Solche Magnete können freilich ein grosses Tragungsvermögen erhalten, aber es verschwindet zum grossen Theile, sobald der Anker nur einmal abgerissen worden.

Magnetische Körper. — Das Eisen ist nicht das einzige Metall, welches einen bleibend magnetischen Zustand annehmen kann. Man findet ein ähnliches Verhalten, wiewohl in sehr viel geringerem Grade, beim Nickel und Kobalt, auch wenn sie keine Spur von Eisen enthalten. Eine kleine Nadel von chemisch reinem Nickel, unter der Einwirkung eines kräftigen Magnets magnetisch gemacht, schwingt wie eine Magnetnadel, wenn sie in ähnlicher Weise aufgehängt wird. — Kleine Stückchen Nickel mit Bruchtheilen anderer Metalle vermengt können, vermöge ihrer magnetischen Kraft, durch die Annäherung eines kräftigen Magnetpols ausgesondert werden.

Mehrere andere Metalle, wie Mangan, Chrom, Cerium, Titan, Palladium, Platin, Osmium, Aluminium, wennschon sie keinen bleibenden Magnetismus annehmen können, müssen gleichwohl zu den magnetischen Körpern gezählt werden, weil sie von kräftigen Magnetpolen, sowohl Nord- wie Südpolen, angezogen werden, und zwischen den Polen sehr starker Hufeisenmagnete aufgehängt, ihre Längenrichtung der Verbindungslinie beider Pole, oder der Magnetaxe parallel stellen, und in diese Stellung, wenn man sie daraus entfernt, durch eine Reihe von Schwingungen immer wieder zurückkehren.

In ähnlicher Weise verhalten sich unter den nicht metallischen Körpern: Sauerstoffgas und eine sehr grosse Anzahl zusammengesetzter Körper, insbesondere Verbindungen des Sauerstoffs und der magnetischen Metalle. Die meisten behaupten ihren Charakter als magnetische Körper sogar im flüssigen Zustand. So die Auflösungen des Eisens, des Mangans u. a. m.

Diamagnetische Körper. — Die meisten unter den nicht magnetischen Körpern sind gleichwohl nicht ganz theilnahmlos gegen magnetische Einwirkungen. Dadurch unterscheiden sie sich aber von den magnetischen Stoffen, dass sie von den Polen eines Magnets, und zwar von dem einen gleich wie von dem anderen, nicht angezogen, sondern abgestossen werden. Diese Wirkung ist indessen in allen Fällen, auch bei solchen Körpern, welche sie im auffallendsten Grade zeigen, sehr schwach. Um sie sichtbar zu machen, müssen kleine Stücke des betreffenden Körpers an langen, ungedrehten Seidenfäden aufgehängt, dem einen oder anderen, oder auch zugleich beiden conisch zugespitzten Enden eines möglichst starken Magnets nahe gebracht werden. Die Abstossung erfolgt dann gerade so, als ob der abgestossene Körper, je an dem einem Magnetpole zunächst liegenden Ende die gleichnamige Polarität angenommen hätte. Alle Körper, welche dieses Verhalten zeigen werden diamagnetisch genannt. Dahin gehören: Wismuth, Antimon,

Zink, Zinn, Kadmium, Natrium, Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer, Gold, Arsenik, Uran, Rhodium, Iridium, Wolfram, Phosphor, Chlor, Jod, Schwefel, Wasserstoff, und unter den zusammengesetzten Körpern: eisenfreies Glas, Harz, Wachs, Holz, Oele, Wasser, Alkohol. — Als besonders stark diamagnetisch fand man Wismuth, Antimon, Zinn, Phosphor, Flintglas. Wenn Stücke dieser Körper mit vorherrschender Längenrichtung zwischen den Polen aufgehängt werden, so stellen sie ihre Längenrichtung äquatorial, d. h. winkelrecht gegen die Verbindungslinie der Pole. Ein sehr geringer Eisengehalt stört das diamagnetische Verhalten selbst der am stärksten diamagnetischen Stoffe und lässt sie magnetisch erscheinen.

Ueber den elektrischen Zustand der Körper.

Die Körper können, ohne magnetisch zu sein, vorübergehend in einen eigenthümlichen Zustand treten, in welchem sie das Vermögen besitzen, andere, leichte Körper oder Körpertheile schon aus einiger Entfernung anzuziehen. Ein einfaches Mittel, diesen Zustand, welcher der elektrische genannt wird, hervorzurufen, ist Reibung. Wird z. B. eine Siegellackstange mit Wollenzeug oder Pelzwerk, oder ein trockenes Glas- oder Porzellanrohr mit Seidenzeug gerieben, und dann einer Kugel von leichtem Mark oder einer Papierscheibe genähert, die man an einem Linnenfaden aufgehängt hat, so verlässt das so hergestellte leichte Pendel seine Ruhelage und bewegt sich mit zunehmender Geschwindigkeit gegen den geriebenen und dadurch elektrisch gewordenen Körper. Eine Walze von glattem Papier lässt sich unter diesem Einflusse wie durch eine unsichtbare Zugkraft auf dem Tische umherrollen. Die Stärke dieser anziehenden Kraft nimmt rasch ab und verschwindet nach einiger Zeit ganz. Doch kann sie durch dieselbe Operation wie vorher immer wieder erregt werden.

Die soeben beschriebene Erscheinung der Anziehung ist das am längsten bekannte und gewöhnlich zuerst in die Augen fallende, aber weder das einzige noch das zuverlässigste Kennzeichen des elektrischen Zustandes. Wenn das elektrisch gewordene Körpersystem aus Theilen besteht, die mit sehr geringem Gewicht grosse Beweglichkeit verbinden, oder wenn wenigstens einzelne Theile des Systems diese Eigenschaft besitzen, so entfernen sie sich von einander. Reibt man z. B. zwei Collodionblasen, die an Fäden hängen, mit der trockenen Handfläche, oder zwei Streifen von Guttapercha-Papier mit Flanell, so fliegen sie, sich selbst überlassen, augenblicklich auseinander, während sie, im Einzelnen genommen, von anderen Körpern, die man nicht zuvor gerieben hat, angezogen werden. Aus diesen und ähnlichen Erscheinungen muss man schliessen: dass die durch Reiben elektrisch gewordenen Theile eines Körpers, gegeneinander eine abstossende Kraft, gegen nicht elektrische Körpertheile eine anziehende Kraft ausüben.

Die Erscheinung der elektrischen Abstossung, so oft dieselbe wahr-

genommen wird, ist ein sichreres und meist auch ein empfindlicheres Erkennungsmittel des elektrischen Zustandes, als die Anziehung.

Wenn der elektrische Zustand eines Körpers bis zu einem gewissen Grade der Stärke entwickelt ist, springt von demselben auf genäherte Gegenstände ein knisternder Funke über, der unter günstigen Umständen auch bei Tage sichtbar ist, und da, wo er einen Theil des menschlichen Körpers trifft, augenblicklich ein Gefühl von Stechen bewirkt. Durch das Ueberspringen des Funkens entkräftet sich der elektrische Zustand, wenn er nicht ganz verschwindet.

Dieser Zustand haftet an keinem Körper unveränderlich. Sein Auftreten oder Verschwinden ist übrigens von keinem wahrnehmbaren Einflusse auf die sonstige Beschaffenheit des wägbaren Stoffes begleitet. Manche Körper, wie Schellack, trockenes Glas, Collodion werden nur an den geriebenen Stellen elektrisch. Berührt man das elektrisch gewordene Schellack mit nicht ganz trockenen Fingern oder mit Linnenzeug, so verliert sich der elektrische Zustand, jedoch nur an den Berührungsstellen. Eine Siegellackstange und ebenso ein Glasrohr, die an einem Ende gerieben werden, kann man daher ohne Nachtheil für ihre elektrische Beschaffenheit am anderen Ende in der Hand halten. Um diese und ähnlich beschaffene Körper in den gewöhnlichen Zustand zurückzuführen, muss man einigemal mit den Fingern über ihre ganze Oberfläche hinfahren, oder besser, man zieht sie einen Augenblick durch die Flamme einer Spirituslampe.

Eine Kugel von leichtem Mark oder eine Papierscheibe, an einem Seidenfaden als Pendel aufgehängt, wird nach der Berührung mit einem elektrischen Körper von demselben mit Heftigkeit abgestossen. Zwei derartige Pendel, wenn beide den elektrischen Körper berührt hatten und von ihm abgestossen worden waren, wirken auch aufeinander abstossend; dagegen von anderen Körpern, z. B. von der Hand, von einer Metallplatte u. s. w. werden sie angezogen. Diese an Seidenfäden aufgehängten Körper sind also durch die Berührung mit einem elektrischen Körper ebenfalls elektrisch geworden. Dieselben Körper, an Linnenfäden aufgehängt, bleiben unter denselben Bedingungen unelektrisch. Das mit einem Seidenfaden gebildete, elektrisch gewordene Pendel verliert diesen Zusand sogleich, wenn es mit einer Metallplatte, oder mit der Hand oder auch nur mit einem Linnenfaden in Berührung kommt.

Eine Metallplatte, die man in der Hand hält, lässt sich durch Reiben nicht elektrisch machen. Giebt man ihr aber eine Handhabe von Glas oder Schellack und wird sie an dieser gehalten, so nimmt sie durch Reiben, z. B. mit einer trockenen Glasplatte oder mit Pelzwerk oder Seidenzeug, den elektrischen Zustand in sehr kräftiger Weise an. Sie erscheint dann an allen Stellen ihrer Oberfläche elektrisch, wenn sie auch nur an einer Seite, und selbst nur an einem sehr kleinen Theile ihrer Oberfläche gerieben worden war. Trockenes Glas und Schellack, wenn sie unelektrisch waren, bleiben gewöhnlich so nach der Berührung

mit der elektrischen Metallplatte. Wird dagegen eine zweite an einer Schellackhandhabe gefasste Metallplatte mit der ersten in Berührung gebracht, so erscheinen dann beide elektrisch, jedoch beide in geringerem Grade als die erste vor der Berührung. Diese Verminderung des elektrischen Zustandes der ersten Platte wird um so auffallender, je grösser der Umfang der zweiten; dergestalt, dass durch die Berührung mit einem sehr grossen Metallkörper eine Verminderung bis zur Unwahrnehmbarkeit des elektrischen Zustandes eintreten kann.

Man erkennt aus diesem Verhalten, dass die Metalle nicht nur durch Reiben elektrisch werden können, sondern auch die Eigenschaft besitzen, diesen Zustand auf andere Metallstücke durch Berührung zu übertragen; letzteres jedoch nicht, ohne dabei von der ursprünglich entwickelten Kraft zu verlieren. Aehnlich wie auf Metalle lässt sich der elektrische Zustand auch auf viele andere Körper übertragen, z. B. auf den menschlichen Körper, auf Wasser, feuchtes oder auch nur unvollkommen getrocknetes Holz, auf Kohle, feuchte Erde u. s. w. Hat man eine Anzahl solcher Körper zu einem zusammenhängenden Systeme verbunden, so kann keiner von ihnen elektrisch werden, ohne dass nicht zugleich alle übrigen dieselbe Beschaffenheit annehmen. Körper, die fähig sind, an einem solchen Systeme Theil zu nehmen, nennt man Leiter der Elektricität.

Gleich den Metallen verliert jeder Leiter, wenn er seinen elektrischen Zustand mit anderen Leitern theilen muss. Verbindet man daher einen elektrischen Leiter mit dem Erdboden, d. h. mit einem Leiter von vergleichungsweise unendlich grossem Umfange, so muss er seine ganze elektrische Wirksamkeit einbüssen. Die Berührung eines Körpers mit dem Finger oder mit einem anderen Leiter, den man in der Hand hält, genügt in den meisten Fällen, um die leitende Verbindung mit der Erde herzustellen. Die Erde wird zuweilen der allgemeine Ableiter genannt. Ein mit ihr im leitenden Zusammenhange stehender Leiter kann begreiflich weder durch Reibung noch durch Mittheilung elektrisch gemacht werden.

Wird eine elektrische Metallplatte auf eine Scheibe von Harz oder trockenem Glas, Fläche auf Fläche gestellt, und dann wieder abgehoben, so bemerkt man gewöhnlich keine Mittheilung des elektrischen Zustandes. Findet die Berührung nur an einzelnen Punkten statt, hält man z. B. eine Ecke des Metalles wider die Harzscheibe, so tritt Mittheilung ein, aber nur auf die berührte Stelle. Hat man umgekehrt das Harz in den elektrischen Zustand versetzt und nähert man demselben die noch nicht elektrische Metallplatte, so kann selbst im günstigsten Falle nur der an der Berührungsstelle und in seiner nächsten Umgebung vorhandene elektrische Zustand durch Uebertragung an das Metall abgeschwächt werden. Schellack und Glas sind also eben so wenig tauglich, den elektrischen Zustand von anderen Körpern abzuleiten, als ihre eigene elektrische Beschaffenheit mitzutheilen. Aehnlich verhalten sich Schwefel,

Quarz, Kautschuk, Collodion, Guttapercha, wasserfreie Fette, Seide, Wolle, Haare, scharf ausgetrocknetes Holz und andere Körper mehr. Man nennt sie **Nichtleiter** oder richtiger **schlechte Leiter**.

Auch die **atmosphärische Luft** gehört zu den Nichtleitern. Dies geht schon daraus hervor, weil ein Leiter, von trockener Luft umgeben, einige Zeit im elektrischen Zustande verharren kann. In feuchter Luft verlieren alle Körper, selbst die schlechten Leiter, sehr bald ihre elektrische Beschaffenheit. Der eigentliche Grund dieses Verhaltens ist indessen nicht sowohl darin zu suchen, dass die Luft durch Aufnahme von Wassergas leitender werde, sondern weil alle festen Körper, die einen mehr, die anderen weniger, die Eigenschaft besitzen, in wasserhaltiger Luft sich mit einer dünnen flüssigen Schicht zu bedecken und dadurch sich in Leiter der Elektricität zu verwandeln. Holz z. B. zeigt diese Eigenschaft bekanntlich in sehr hohem, Glas in ziemlich bemerkbarem Grade. Fette und Harze, vor allen das Schellack besitzen vergleichungsweise nur geringe Fähigkeit, das Wasser aus der Luft anzuziehen. Sie halten daher sowohl den eigenen elektrischen Zustand wie denjenigen anderer Körper, z. B. von Leitern, womit sie in Berührung stehen, besser zurück als die meisten anderen Nichtleiter.

Ein Leiter, der nur von schlecht leitenden Stoffen umgeben ist, heisst **isolirt**. Solche Nichtleiter, die vorzugsweise geeignet sind, das Verschwinden des elektrischen Zustandes von Leitern, womit sie in Berührung stehen oder als deren Träger sie dienen, zu verhindern, pflegt man **Isolatoren** zu nennen. Schellack, Siegellack, Guttapercha gehören zu den besten Isolatoren. Auch Seidenfäden bilden ein gutes Isolirungsmittel. Unter den verschiedenen Glassorten findet man sehr grosse Abstufungen der nicht leitenden Beschaffenheit; in dem Grade, dass manche als mittelmässige Leiter gelten können. Im Allgemeinen zeigt sich das reine Kaliglas als der bessere, das Natronglas als der weniger gute Isolator. Das Isolirungsvermögen hygroskopischer Gläser lässt sich dadurch verbessern, dass man sie mit Schellack oder Schellackfirniss überzieht. Dieses Auskunftsmittel bleibt jedoch fruchtlos, wenn das Glas durch seine Masse leitet. Um die Luft isolirender zu machen, muss sie mässig erwärmt und öfter gewechselt werden. Heisses Glas ist ein Leiter; ebenso heisse Luft. Auch andere Gase werden durch Erhitzen leitend. Die Spiritusflamme, die Flamme einer Kerze, Kohlenfeuer, glimmender Schwamm gehören zu den guten Leitern.

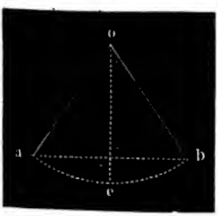
Den Ausdrücken: Leiter und Nichtleiter liegt die Vorstellung zu Grunde, dass die elektrischen Erscheinungen von der Gegenwart eines eigenthümlichen, sehr feinen, flüchtigen Stoffes abhängig seien, dessen Theilen man, ausser den negativen Eigenschaften der Gewichtslosigkeit Farblosigkeit und Unfassbarkeit, das Vermögen beilegt, verschiedene Grade der Dichtigkeit annehmen zu können und eine mit ihrer Dichtigkeit zunehmende, schon auf die Entfernung wirksame, abstossende Kraft

gegeneinander auszuüben. Der Name Elektricität, ursprünglich nur eine Eigenschaft bezeichnend, ist auf diesen hypothetischen Stoff übertragen worden. Die elektrischen Körper sind Träger oder Behälter der Elektricität oder elektrischen Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit kann von allen Körpern ohne Ausnahme aufgenommen werden. Auf vielen vermag sie sich mit grosser Leichtigkeit auszubreiten, dringt in ihre Masse ein und pflanzt sich durch ihre Poren fort, ähnlich wie das Wasser durch Röhrenleitungen, während andere, die schlechten Leiter, in Folge ihrer besonderen Structur, die für eine rasche Fortbewegung der Elektricität geeigneten Canäle nicht darbieten, wennschon sie an und für sich nicht unfähig sind, die selbe in ihren Poren aufzunehmen.

Die Ursache der Fortpflanzung der Elektricität durch ein System von Leitern ist die wechselseitige abstossende Kraft ihrer Theile, welche hier in ähnlicher Weise wirkt, wie bei einem Gase dessen Spannkraft. Wird die Fortbewegung des in einem Körper enthaltenen elektrischen Fluidums durch schlecht leitende Umgebungen erschwert oder verhindert, so äussert sich die abstossende Kraft als ein Druck gegen den Widerstand. Dieser Druck wird elektrische Spannung oder Tension genannt. Theile eines elektrischen Körpers, welche in der Richtung dieser Kraft beweglich sind, müssen sich, wenn die Spannung grösser ist als ein etwa vorhandener Gegendruck, voneinander entfernen; denn die von Nichtleitern umgebene Elektricität ist gleichsam zwischen undurchdringlichen Wänden eingeschlossen, sie kann sich nicht bewegen, ohne die wägbare Masse, an welche sie gefesselt ist, mit fortzureissen.

Elektroskop. — Angenommen, zwei kleine isolirte Kugeln von Binsenmark (Fig. 436) seien dicht nebeneinander an sehr feinen Fäden aufgehängt. Unter gewöhnlichen Umständen berühren sie sich. Wird ihnen aber Elektricität ertheilt, so drücken sie sich wechselseitig in der Richtung ihrer Verbindungslinie und müssen sich voneinander entfernen. Dies geschieht jedoch nicht ohne Widerstand, und bald setzt sich der elektrische Druck ins Gleichgewicht mit dem Bestreben eines jeden der kleinen Pendel, in seine natürliche Ruhelage zurückzukehren. Ist die entsprechende Ausweichung oder Divergenz nicht sehr beträchtlich, so ist dieser Gegendruck eines Pendels nahe gleich seinem Gewichte multiplicirt mit der Hälfte des Abstandes *ab* beider Kugeln, dividirt durch die Pendellänge *oe* (S. 93). Hat man denselben kleinen Pendeln nach und nach verschiedene elektrische Ladungen ertheilt, so verhalten sich also die entsprechenden abstossenden Kräfte ungefähr wie die jedesmaligen Abstände der Kugeln. Die Pendel aus leichtem Mark bieten demnach ein

Fig. 436.



Mittel, nicht nur die Gegenwart des elektrischen Zustandes zu erkennen, sondern auch die Stärke der elektrischen Spannung zu beurtheilen, und selbst annäherungsweise zu messen.

Geeigneter zu Vorlesungsversuchen sind Stäbe von Binsenmark von zwei bis drei Zoll Länge; empfindlicher dünne Stroh- oder Grashalme. Sie werden mittelst äusserst feiner Silberdrähte an einem dicken Messingdrahte angehängt, dessen unteres Ende zu diesem Zwecke abgeplattet und mit zwei nahe nebeneinander liegenden Löchern versehen ist. Am oberen Ende trägt der Messingdraht eine Kugel oder Platte von demselben Metalle. Der Draht ist dem grösseren Theil seiner Länge nach mit einer dicken Schicht Schellack umgeben und durch einen gut anschliessenden Kork zur Hälfte in eine geräumige Digerirflasche von etwa einem Maass Inhalt luftdicht eingelassen (Fig. 437); so dass die Platte ausserhalb, die Pendel im Inneren der Flasche sich befinden. Vor dem Einsetzen gebraucht man die Vorsicht, die Glaswände der Flasche zu erhitzen, um etwa anhängende Feuchtigkeit möglichst zu entfernen. Empfängt die Platte Elektricität, so theilt sich dieselbe durch Leitung den Pendeln mit und diese stossen sich ab. Jede derartige Geräthschaft und überhaupt eine jede Vorrichtung, welche als Anzeiger elektrischer Zustände gebraucht werden kann, führt den Namen Elektroskop.

Fig. 437.



Von der Art der Aufhängung eines Elektroskops hängt die Güte seiner Isolirung ab. Ein Halmen-Elektroskop, auf die beschriebene Weise ausgeführt, muss in mässig trockener Luft einen Ausschlag von 15 bis 20^0 mehrere Minuten hindurch ohne merkliche Verminderung beibehalten.

Die Empfindlichkeit, d. h. die Grösse des Ausschlags (die Divergenz) für eine gegebene elektrische Ladung ist durch die Länge und das Gewicht der Pendel bedingt. Zu den empfindlichsten Pendel-Elektroskopen nimmt man Streifen aus ächtem Blattgold von 2 bis 3 Zoll Länge und $^3/_4$ Linien Breite.

Entgegengesetzte Elektricitäten. — Man lasse eine geriebene Siegellackstange über den Rand der Platte des Elektroskops hingleiten. Auf das letztere wird dadurch ein Theil der Elektricität

des Harzes übertragen und die Pendel geben einen Ausschlag. Es ist einleuchtend, dass diese Elektricität über das ganze leitende System des Elektroskops ausgebreitet ist; berührt man irgend einen Pnnkt der Platte mit dem Finger, so fallen die Pendel sogleich zusammen, ihr elektrischer Zustand verschwindet. Angenommen, er werde wieder hervorgerufen und man nähere die von Neuem geriebene Siegellackstange. Man wird eine Zunahme des Ausschlags bemerken. Diese Erscheinung liess sich vorhersehen. In der That, die auf der Platte vertheilte Elektricität wird von derjenigen des Siegellacks abgestossen, sie tritt zurück, soweit es der Spielraum des leitenden Systems gestattet, sie fliesst folglich in die Pendel und vermehrt hier die Dichtigkeit und Spannung. Nach Entfernung der Siegellackstange stellt sich der frühere Zustand wieder her. Genau dieselbe Reihe von Vorgängen würde man bei Anwendung von geriebenem Glase oder mit jedem anderen elektrischen Körper anstatt des elektrischen Harzes haben verfolgen können. Wenn man dagegen der durch Siegellack elektrisirten Platte geriebenes Glas oder umgekehrt der durch Berührung mit geriebenem Glas elektrisch gemachten Platte das elektrische Siegellack nähert, so vermindert sich der Ausschlag und kann durch vorsichtiges Annähern bis zum völligen Verschwinden gebracht werden. Nach Entfernung des genäherten elektrischen Körpers erhält man auch in diesem Falle wieder die frühere Divergenz, ganz so als wäre die Elektricität aus den Pendeln vorübergehend in die Platte heraufgezogen worden.

Wenn man ein einfaches, isolirtes Pendel von Hollundermark oder Papier durch Berührung mit geriebenem Glase elektrisirt hat, so wird es, wie bekannt, von diesem Glase abgestossen; von einer geriebenen Siegellackstange dagegen wird es angezogen. Hatte es von der Elektricität des geriebenen Siegellacks aufgenommen, so wird es von diesem abgestossen, von dem elektrischen Glase angezogen.

Während es noch unelektrisch ist, wird das Pendel, sei es isolirt oder nicht, vom geriebenen Siegellack eben so, wie vom geriebenen Glase angezogen. Nähert man aber beide elektrische Körper gleichzeitig, von derselben Seite, so hindert einer die Wirkung des anderen oder hebt sie wohl ganz auf.

Andere Körper, so viele und so mannigfaltige man im elektrischen Zustande untersuchen mag, werden sich entweder dem Glase oder dem Harze ähnlich verhalten. Ein durch Berührung mit ihm selbst elektrisch gewordenes Pendel wird jeder abstossen; wurde aber dem Pendel Elektricität, z. B. vom Glase schon zuvor mitgetheilt, so wird es von dem einen angezogen, von dem anderen abgestossen werden.

In der Wirksamkeit verschiedener elektrischer Körper zeigt sich also ein sehr bestimmt ausgeprägter Gegensatz, der die Nothwendigkeit herbeigeführt hat, zwei ihrem Wesen nach entgegengesetzte elektrische Zustände, einen positiven (+) und einen negativen (—) zu unterscheiden. Die erstere Bezeichnung gilt für alle dem des mit Seide geriebenen

Glases ähnliche, die zweite für alle dem des mit Pelz oder mit Wolle geriebenen Harzes ähnliche elektrische Zustände.

Man findet leicht, welche elektrische Beschaffenheit ein Körper unter gewissen Einflüssen angenommen hat, indem man von seiner Elektricität dem Elektroskope mittheilt und dann eine geriebene Siegellackstange nähert. Man will z. B. wissen, welchen elektrischen Zustand ein isolirtes Metall durch Reiben erhält. Die Pendel des Elektroskops, nachdem sie von der Elektricität des Metalls empfangen hatten, werden bei Annäherung des geriebenen Siegellacks stärker divergiren. Der geprüfte elektrische Zustand ist folglich der negative. — In manchen Fällen ist es vortheilhafter, dem Elektroskop im Voraus Elektricität von bekannter Art, z. B. den positiven Zustand zu geben. Es ist dann einleuchtend, dass der zu prüfende Körper, je nachdem er + oder — elektrisch ist, bei der Annäherung die Divergenz vermehren oder vermindern muss.

Die in der gegenwärtigen Zeit am allgemeinsten verbreitete Vorstellung über die Ursache der entgegengesetzten elektrischen Zustände ist die Annahme von zweien elektrischen Flüssigkeiten, der positiven Elektricität ($+E$) und der negativen Elektricität ($-E$). Diese Flüssigkeiten, jede für sich betrachtet, zeigen ein ganz gleiches Verhalten, sind aber gleichwohl ihrer inneren Beschaffenheit nach verschiedenartig. Sie besitzen die Eigenschaft, einander schon aus der Entfernung anzuziehen, und wirken dadurch dem Abstossungsvermögen jeder einzelnen gegen sich selbst, entgegen. Hindert nichts den Uebertritt beider zueinander, so verbinden sie sich in einem bestimmten Verhältnisse und bilden einen für die Sinne völlig unwahrnehmbaren Gleichgewichtszustand. War die eine oder die andere im Ueberschusse vorhanden, so behauptet nur dieser seine freie Wirksamkeit nach Aussen.

Das Verhältniss, in welchem sich beide Elektricitäten zu dem Gleichgewichtszustande vereinigen, wird durch den folgenden Versuch anschaulich gemacht. Man stelle zwei Pendelelektroskope von möglichst gleicher Einrichtung nebeneinander. Dem einen werde Elektricität, z. B. $-E$, mitgetheilt. Die Pendel treten dadurch um eine bestimmte Anzahl Grade auseinander. Man setze beide Instrumente in leitende Verbindung; ein Theil des Fluidums wird vom ersten auf das zweite übertreten, und beide werden jetzt ungefähr gleichen Ausschlag zeigen, während der des ersten sich um die Hälfte der anfänglichen Grösse vermindert hat. Nachdem beide Elektroskope wieder getrennt worden, ertheile man dem zweiten $+E$ so lange, bis dieselbe Divergenz, wie vorher mit $-E$, wieder erhalten wird. Setzt man dann die nunmehr mit entgegengesetzten Elektricitäten beladenen Instrumente abermals in leitende Verbindung, so fallen ihre Pendel zusammen und beide elektrische Ladungen verschwinden spurlos. Der positive und negative elektrische Zustand zernichten sich also wechselseitig, wenn beide zu gleicher Zeit und mit gleicher Spannung in Leitern von genau gleichem Umfange auftreten. Solche Mengen entgegengesetzter Elek-

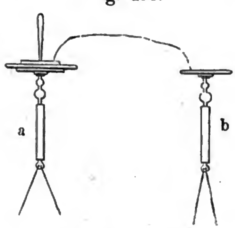
tricitäten, die sich in ihrer Verbindung aufheben, nennt man gleiche Mengen von + und — *E*.

Wenn die auf zwei isolirten Leitern in gleicher absoluter Menge angehäuften ungleichartigen Elektricitäten so starke Spannungen besitzen, dass von einem zum anderen schon vor der Berührung ein Funken überschlagen kann, so bezeichnet die Erscheinung desselben den Augenblick des Verschwindens beider elektrischen Zustände. Befand sich auf dem einen der Leiter mehr Elektricität als auf dem anderen, so bleibt sie nach der Entstehung des Funkens mit sichtbarer Spannung zurück.

Gebundene Elektricität. — Wenn zwei mit ungleichartigen Elektricitäten behaftete Leiter einander genähert werden, jedoch nicht so weit, dass ihre Ladungen zueinander übertreten und zur Ausgleichung kommen können, so ändert sich dennoch in Folge ihrer wechselseitigen Anziehung die Art ihrer Ausbreitung auf ihren leitenden Trägern.

Man stelle zwei gleiche Elektroskope *a* und *b* (Fig. 438) nebeneinander. Das eine erhalte + *E*, das andere — *E*. Auf die Platte von *a* lege man eine dünne Schellackscheibe, auf diese eine zweite Metallplatte mit isolirendem Handgriffe und setze die letztere in leitende Verbindung mit der Platte von *b*. Alsbald wird sich die Divergenz in beiden Pendelpaaren vermindern; weil beide Flüssigkeiten vermöge ihrer wechselseitigen Anziehung sich an den durch die Harzschicht getrennten Metallflächen in grösserer Menge ansammeln und verdichten als an allen übrigen Punkten ihrer leitenden Systeme. Hebt man die obere Platte mittelst ihrer isolirenden Handhabe ab und setzt sie auf *b*, so kommen die früheren Divergenzen wieder zum Vorschein. Bei dem beschriebenen Versuche kann alle Elektricität aus *b* herübergezogen und dieses Elektroskop ganz in den unelektrischen Zustand zurückgeführt werden, wenn das entgegengesetzte Fluidum in *a* in hinreichender Menge vorhanden ist. Man sagt dann, die in der oberen Platte verdichtete Elektricität sei gebunden, womit ausgedrückt werden soll, dass das Bestreben ihrer Theile, sich über die Grenzen der oberen Platte hinaus und über den ganzen Umfang ihres leitenden Sytems auszubreiten, durch die Anziehung ins Gleichgewicht gesetzt sei, welche von der in *a* befindlichen Elektricität ausgeübt werde, deren grösserer Abstand durch eine verstärkte Anhäufung vollständigen Ersatz finde.

Fig. 438.



So lange die Elektricität von *b* vollständig gebunden ist, kann durch eine ableitende Berührung dieses Elektroskops begreiflich nichts fortgeführt werden. Fand keine vollständige Bindung statt, so kann nur diejenige Elektricitätsmenge abgeleitet werden, die nicht gebunden war. Uebrigens muss es einleuchten, dass die Bindung stets eine wechselseitige

ist. Trennt man beide Elektroskope, berührt dann *a* mit dem Finger, um seine freie Elektricität abzuleiten, so werden nach dem Abheben der oberen Platte die Pendel von *a* durch ihre Divergenz darthun, dass durch die vorhergegangene Berührung nicht alle Elektricität hatte abgeleitet werden können.

In ähnlicher Weise wird Elektricität, die auf einem Leiter haftet, durch Annäherung eines mit der ungleichartigen Flüssigkeit beladenen Körpers immer, je nach dem Abstande und der Menge des aus der Ferne wirkenden Fluidums, bald in grösserer, bald in geringerer Menge gebunden. Ist z. B. ein Elektroskop mit $+ E$ beladen, so bewirkt die Annäherung der geriebenen Siegellakstange Bindung. Geschieht die Annäherung von oben, so vermindert sich, wie schon erwähnt, die Divergenz; geschieht sie von unten, so nimmt die Divergenz zu. In beiden Fällen ist ein mehr oder weniger grosser Theil, vielleicht die ganze Ladung des Elektroskops verhindert, sich nach der dem anziehenden Körper entgegengesetzten Richtung zu bewegen, ohne gleichwohl die der freien Elektricität eigenthümliche Spannkraft verloren zu haben.

Elektrische Vertheilung (Influenz). — Man bemerkt, dass die Pendel des Elektroskops, auch wenn dieses ganz frei von Elektricität war, bei der Annäherung eines elektrischen Körpers auseinandergehen. Diese Divergenz kann aus sehr beträchtlicher Entfernung bewirkt werden und unter Umständen, unter welchen eine Uebertragung ganz undenkbar ist, z. B. durch Schellackschichten und Glaswände hindurch; auch verschwindet sie in trockener Luft spurlos, so wie der elektrische Körper wieder entfernt wird. Nähert man denselben von Oben, so erweist sich jene in den Pendeln wirksame Elektricität als die gleichnamige.

Sie fliesst ab und die Pendel fallen zusammen, wenn das Elektroskop ableitend berührt wird. Gleichwohl konnte nicht alle Elektricität hierdurch fortgeführt worden sein; denn entfernt man den elektrischen Körper, nachdem die Verbindung mit der Erde wieder unterbrochen ist, so entsteht ein neuer Ausschlag, doch jetzt durch Elektricität entgegengesetzter Art bewirkt. Durch die Annäherung des elektrischen Körpers war also gleichnamige elektrische Flüssigkeit zurückgedrängt, ungleichnamige angezogen und gebunden worden. Da nun vorher weder die eine noch die andere im leitenden Systeme des Elektroskops bemerkbar war, so müssen sich beide in gleicher absoluter Menge, d. h. in dem Verhältnisse, worin sie ihre Wirkungen nach Aussen vollständig ausgleichen, vorgefunden haben. Es folgt ferner, dass die in diesem Verhältnisse stattfindende hypothetische Verbindung beider Flüssigkeiten durch die Wirksamkeit der freien Elektricität schon aus der Entfernung getrennt werden kann. In der That entspricht auch das quantitative Verhältniss beider entwickelten Elektricitäten dieser Vorstellung.

Man verbinde zwei gleiche Elektroskope zu einem einzigen leitenden

Systeme und nähere demselben von der einen Seite einen mit freier, z. B. positiver Elektricität möglichst stark beladenen Körper. Beide Pendelpaare werden divergiren; und zwar, bei richtiger Lage des genäherten elektrischen Körpers, das ihm zunächst stehende Paar mit $-E$, das entferntere mit $+E$. Man trenne die Elektroskope und entferne den elektrischen Körper. Das vordere Elektroskop zeigt auch jetzt $-E$, das hintere $+E$, beide von gleicher Spannung. Stellt man ihre Verbindung wieder her, so fallen die Pendel zusammen.

Es ist leicht darzuthun, dass jeder Leiter im gewöhnlichen Zustande beide Fluida im Gleichgewichtsverhältnisse enthält. Man isolire einen beliebigen Leiter, bringe ihn in die Nähe eines elektrischen Körpers, berühre ihn einen Augenblick ableitend und entferne ihn dann wieder isolirt; er wird mit Elektricität behaftet erscheinen, die ihrer Natur nach derjenigen des einwirkenden elektrischen Körpers entgegengesetzt ist. Wie oft man einem Leiter das so ertheilte freie, ungleichnamige Fluidum wieder entziehen mag, er wird unter denselben Bedingungen stets wieder eine neue Ladung annehmen. So entdecken wir in jedem Leiter ohne Ausnahme eine nie versiegende Quelle beider elektrischen Flüssigkeiten. Freie Elektricität, wo sie sich vorfindet, wirkt zersetzend oder vertheilend auf diese in den Leitern ihrer Umgebung enthaltenen Elektricitäten; das ungleichnamige Fluidum wird angezogen und theilweise gebunden, eine verhältnissmässige Menge des gleichartigen abgestossen und, wenn es die leitende Verbindung gestattet, in die Erde getrieben. Diese Wirkung, die jeder elektrische Körper auf seine Umgebungen hervorbringt, nennt man elektrische Vertheilung oder auch Wirkung durch Influenz (durch Einfluss aus der Ferne).

Die vertheilende Kraft (Influenz) eines elektrischen Körpers mindert sich bei zunehmender Entfernung. Die Grenzen, bis zu welchen hin er noch eine wahrnehmbare Vertheilung bewirken kann, nennt man seinen elektrischen Wirkungskreis.

Erst durch die Kenntniss des Gesetzes der Vertheilung wird man in den Stand gesetzt, von einer elektrischen Erscheinung, die unter allen zuerst aufgefallen ist, nämlich der Anziehung zwischen elektrischen und nicht elektrischen Körpern, genügende Rechenschaft zu geben. Diese Anziehung ist ein Vertheilungs-Phänomen. Der angezogene Körper ist nur scheinbar unelektrisch; denn so wie er in den elektrischen Wirkungskreis gelangte, war er an der dem elektrischen Körper zugekehrten Seite mit der ungleichnamigen Flüssigkeit beladen, die gleichnamige zurückgedrängt worden. Je weiter die letztere entfernt, je vollständiger die erstere entwickelt werden konnte, um so kräftiger ist die Anziehung. Daher wird die an einem Linnenfaden (an einem Leiter) hängende Papierscheibe oder Hollundermarkkugel aus grösserer Entfernung und stärker angezogen, als derselbe kleine Körper, wenn er an einem Seidenfaden hängt. Berührt man aber das am Seidenfaden hängende Kügelchen in der Nähe des elektrischen Körpers einen Augenblick mit dem

Finger, so wird es alsbald mit Heftigkeit angezogen werden. Eine kleine Kugel aus Schellack, leicht beweglich aufgehängt und im unelektrischen Zustande dem Einflusse eines elektrischen Körpers unterworfen, bleibt bei wenig energischer Einwirkung unbeweglich, während dieselbe Kugel, ungleichnamig elektrisirt, oder mit einem leitenden Ueberzuge, z. B. mit Goldschaum umhüllt, kräftig angezogen wird.

Die Nichtleiter im natürlichen Zustande enthalten gleich wie die Leiter die beiden elektrischen Flüssigkeiten im Gleichgewichtsverhältnisse. Ihre Trennung durch Wirkung aus der Ferne (Influenz) ist jedoch wegen des der Bewegung entgegenstehenden Widerstandes erschwert. Während daher bei einem Leiter das Vertheilungsphänomen schon im ersten Augenblicke der Einwirkung sich vollständig entfaltet, kann bei Nichtleitern die grösste Wirkung nur nach und nach, aber dann auch einige Zeit hindurch dauernd, erreicht werden. Uebrigens lässt sich zeigen, dass selbst die besten Isolatoren unter dem Einflusse eines elektrischen Körpers an dem zugekehrten Ende gleichnamig und an entfernteren Stellen ungleichnamig elektrisch werden. Begünstigt man den Abfluss der letzteren, durch Vermittelung eines Leiters, lässt man z. B. eine noch nicht elektrische Schellackplatte in geringem Abstande von einer Spiritusflamme zwischen dieser und dem ursprünglich elektrischen Körper durchgehen, so erhält der Nichtleiter in wenigen Augenblicken eine Ladung des ungleichnamigen Fluidums.

Dem Ueberspringen des Funkens auf nicht elektrische Körper geht stets eine elektrische Vertheilung vorher. Sein Uebergang ist daher in diesem wie in dem früher betrachteten Falle ein sichtbares Resultat der gewaltsamen Vereinigung beider Elektricitäten durch eine trennende Luftschicht. Hiermit übereinstimmend ist die Erfahrung, dass Nichtleiter nur einer stark gespannten Elektricität gegenüber, und selbst dann nur schwierig den Funken aufnehmen, sowie dass derselbe, unter übrigens gleichen Umständen, um so leichter überspringt, je besser und umfangreicher der Leiter ist, den man dem Einflusse eines elektrischen Körpers aussetzt. Ein kleiner isolirter Leiter kann aus dem Grunde nur schwache Funken aufnehmen, weil die gleichartige Elektricität desselben nicht weit genug zurückgedrängt werden kann, um ihren Einfluss auf die ungleichartige, von der sie getrennt werden sollte, ganz zu verlieren. Es ist übrigens einleuchtend, dass nach dem Funkenübergang in dem einen Leiter eben so viel Elektricität und von derselben Art frei geworden sein muss, als der andere durch Versetzung derselben in den Gleichgewichtszustand verloren hat.

Gleichgewicht der freien Elektricität. — Wenn man auf der Seite oder unter den Pendeln des Elektroskops einen Gradebogen anbringt, so kann man die Winkelgrösse der Ausschläge messen. Zwei Elektroskope von ganz gleicher Beschaffenheit an symmetrischen Punkten in Berührung gebracht, müssen sich, wie von selbst einleuchtet, in die dem einen von ihnen oder auch beiden mitgetheilte Elektricität in

der Weise theilen, dass jedes die Hälfte empfängt. Angenommen, die Divergenz eines Elektroskops mit Gradebogen, eines sogenannten Elektrometers, betrug anfänglich 16° C., so wird dieselbe nach der Berührung mit dem anderen, vorher elektricitätsfreien Instrumente auf 8° C. heruntergesunken sein. Man entlade das zweite Instrument und setze es dann von Neuem einen Augenblick mit dem ersten in Berührung. Der Ausschlag wird dadurch auf 4° C. heruntergehen. Die Bogengrössen der Divergenzen verhalten sich also wie die im leitenden Systeme des Elektrometers vorhandenen Mengen freier Elektricität, oder was dasselbe ausdrückt, wie die mittleren elektrischen Dichtigkeiten der Ladungen. Diese Erfahrung, obschon nur innerhalb mässiger Grenzen, und selbst innerhalb dieser nicht ganz genau, ist doch von Wichtigkeit, weil sie ein einfaches und bequemes Mittel bietet, die Elektricitätsmenge zu schätzen, welche ein Körper, z. B. das Elektroskop selbst, unter verschiedenen Umständen aufgenommen hat. Zu feineren elektrischen Messungen ist das Pendelelektrometer unbrauchbar. Man muss dann seine Zuflucht zu anderen elektrometrischen Werkzeugen nehmen, deren Benutzung viel weniger einfach ist, wie dem horizontal schwingenden elektrischen Pendel, der elektrischen Waage, der Drehwaage u. a. m. Wir übergehen die Beschreibung dieser Instrumente, da sie von dem Chemiker nie gebraucht werden, und wollen nur auf einige der wichtigsten Resultate hinweisen, welche mit Hülfe derselben gewonnen worden sind. Hierher gehören zunächst die folgenden drei wichtigen Gesetze:

1) Die Stärke der Abstossung gleichartiger, sowie die der Anziehung ungleichartiger elektrischer Kräfte, steht im verkehrten Verhältnisse des Quadrates der Entfernung ihrer Angriffspunkte, und im zusammengesetzten Verhältnisse der in diesen Punkten vereinigten Elektricitätsmengen.
2) Die Stärke der wechselseitigen Abstossungen oder Anziehungen zweier mit Elektricität behafteten Körper steht bei unverändertem Abstande im zusammengesetzten Verhältnisse der auf beiden Körpern vorhandenen Elektricitätsmengen.
3) Die vertheilende Kraft (die Influenzwirkung) eines elektrischen Körpers bei gegebenem Abstande verhält sich wie die Elektricitätsmenge, womit er behaftet ist.

Ein isolirter kugelförmiger Leiter mit glatter Oberfläche sei elektrisch und entfernt von äusseren Einflüssen. Vermöge der vollkommenen Regelmässigkeit seiner Gestalt muss das Fluidum, womit er behaftet ist, sich ganz gleichförmig um seine Oberfläche herumlagern. Für die Wirkung nach Aussen ist es dann gerade so, als befände sich die ganze Elektricitätsmenge im Mittelpunkte der Kugel vereinigt, ähnlich, wie man z. B. die Schwere, obschon sie aus der Anziehung sämmtlicher Erdtheile hervorgeht, doch so ansehen darf, als wäre sie im Mittelpunkte der Erde concentrirt. Es sei E diese Elektricitätsmenge, e ihre Dichtigkeit an der Oberfläche, d. h. die elektrische Anhäufung auf der Einheit, z. B. auf

1 Quadrat-Millimeter der Oberfläche, endlich r der Radius der Kugel, so ist der Druck winkelrecht gegen ein sehr kleines Stück f der Oberfläche oder die elektrische Spannung an dieser Stelle: $\frac{fe.E}{r^2}$. Vermehrt sich die Ladung E, verdoppelt sie sich z. B., so muss sich auch e verdoppeln, also die Spannung vervierfachen. Allgemein ausgesprochen: die Spannung an einem beliebigen Punkte vermehrt sich im quadratischen Verhältnisse, wenn die Ladung im arithmetischen zunimmt. Dieser Satz bezieht sich übrigens nicht bloss auf Kugeln, sondern auf beliebig gestaltete Leiter; denn wir werden gleich sehen, dass die Dichtigkeit der Elektricität an einem Punkt der Oberfläche eines Leiters nicht zunehmen kann, ohne sich nicht gleichmässig an allen Punkten zu vermehren.

In einiger Entfernung, z. B. im Abstande a vom Mittelpunkte einer elektrischen Kugel, werde eine zweite, sehr kleine Kugel isolirt aufgestellt. Nach augenblicklicher ableitender Berührung erhält dieselbe durch Influenz eine Ladung des ungleichnamigen Fluidums, die dann elektrometrisch bestimmt werden kann. Verändert man die Elektricitätsmenge E der grossen Kugel, so wird die Vertheilungselektricität der kleinen in demselben Verhältnisse eine Aenderung erfahren. Verdoppelt man den Abstand a der kleinen Kugel, so sinkt die Influenzwirkung auf dieselbe auf $1/4$ der anfänglichen Grösse, d. h. sie vermindert sich umgekehrt wie das Quadrat des Abstandes von Mittelpunkt zu Mittelpunkt der Kugeln.

Wenn man einem isolirten Leiter Elektricität, sei es auch unmittelbar nur an einer einzigen Stelle, entzieht oder mittheilt, so vermindert oder vermehrt sich gleichwohl an jeder Stelle seiner Oberfläche die Dichte der darauf verbreiteten elektrischen Flüssigkeit, und zwar überall auf proportionale Weise. Ist z. B. überhaupt die Hälfte des vorhandenen Fluidums fortgegangen, so hat sich die Dichte desselben an jeder Stelle um die Hälfte vermindert.

Auf einen beliebig gewählten Punkt eines elektrisirten Leiters wirkt eine vertheilende Kraft, deren Stärke gleich ist der Resultanten der Einwirkungen sämmtlicher über diesen Körper verbreiteten elektrischen Kräfte. Wäre der betreffende Punkt noch frei von Elektricität, so würde alsbald eine jener Resultanten entsprechende Ausscheidung erfolgen müssen, freie gleichnamige würde sich an dem Punkte anhäufen, ungleichnamige würde weggezogen werden und sich mit einem entsprechenden Theile der anziehenden Elektricität verbinden. Die Bedingung des Gleichgewichtes erfordert demnach, dass in jedem Punkte eines Leiters gerade so viel von dem gleichnamigen Fluidum angehäuft sei, als durch die von allen anderen Punkten her einwirkenden vertheilenden Kräfte hätte ausgeschieden werden können. Ist an irgend einer Stelle bereits mehr vorhanden, so verbreitet sich dieser Ueberfluss über andere Theile des Leiters; ist weniger da, so fliesst zu, während an anderen Stellen Verminderung eintritt, dergestalt, dass nach eingetretenem Ruhezustande sich freie Elektricität nur von einer Art vorfinden kann, und zwar an

jedem Punkte in solcher Menge, als der Resultanten der Einwirkungen aller übrigen elektrischen Theile auf diesen Punkt entspricht. Da nun nach dem Vertheilungsgesetze diese Resultante der Elektricitätsmenge proportional bleibt, welche bei gleichmässiger Zuführung oder Wegnahme an jedem Punkte sich vorfindet, so ist es einleuchtend, dass für die Bedingung des Gleichgewichtes jede Zunahme oder Abnahme der elektrischen Dichtigkeit gleichmässig an allen Stellen des Leiters eintreten muss.

Zwei isolirte Leiter in Berührung bilden ein einziges leitendes System. Aus jeder Dichtigkeitsveränderung der Elektricität auf der Oberfläche des einen, ist man daher berechtigt, auf eine proportionale Veränderung auf der Oberfläche des anderen einen Schluss zu ziehen. Z. B. auf das Elektrometer werden durch jede unmittelbare Berührung mit einem elektrischen Körper Elektricitätsmengen übertragen, die den auf dem Körper selbst enthaltenen Mengen proportional sind.

Ist der eine Leiter im Vergleiche zu dem anderen sehr klein, z. B. ein Scheibchen von Metallblech von höchstens 5 bis 7 Linien Durchmesser, und bedeckt man damit irgend eine Stelle der Oberfläche des grossen Körpers, so ist die davon aufgenommene Elektricitätsmenge, nicht nur im Allgemeinen der ganzen vorhandenen Elektricität, sondern (wenigstens annähernd) auch der Dichtigkeit an der Berührungsstelle proportional, d. h. wenn an verschiedenen Stellen der Oberfläche des grossen Körpers die Dichtigkeit ungleich ist, so werden dem Scheibchen verhältnissmässig verschiedene Elektricitätsmengen mitgetheilt. Ein solches Scheibchen, von einem langen, dünnen Stabe von reinem Schellack gehalten, kann daher als Hülfsmittel dienen, die Dichte der Elektricität an verschiedenen Punkten eines Leiters zu prüfen. Man nennt diesen kleinen Apparat die Prüfungsscheibe.

Leiter von gleicher äusserer Gestalt und Grösse besitzen gleiche Capacität für die Elektricität, mögen sie übrigens aus gleichem oder aus verschiedenem Stoffe bestehen, mag der innere Raum bei dem einen mit leitendem Stoffe, bei dem anderen mit nicht leitendem ausgefüllt oder auch ganz leer sein. Berührt man z. B. eine mit Elektricität behaftete Kugel von Messingblech mit einer anderen leitenden Kugel von gleichem Durchmesser, so verliert die erstere gerade die Hälfte ihrer Elektricitätsmenge, ob nun die zweite massiv oder hohl ist, ob sie aus Metall, Glas, Holz oder Pappe besteht, die man mit Metallpapier überzogen hat. Man muss hieraus schliessen, dass freie Elektricität im Ruhezustande sich nur auf der Oberfläche der Leiter aufhalten kann und auf die etwa im Inneren (frei oder im natürlichen Zustande) vorhandenen Elektricitäten völlig wirkungslos ist.

Wenn ein hohler Leiter, der mit einer Oeffnung versehen ist, weit genug, um die Prüfungsscheibe isolirt ein- und ausführen zu können, isolirt aufgestellt und elektrisch gemacht wird, so versucht man vergebsich, der Prüfungsscheibe durch Berührung mit irgend Punkten der Innenwände, Elektricität mitzutheilen. Das Innere, so weit es leitet,

verhält sich vollkommen unelektrisch. Wird die Prüfungsscheibe, mit Elektricität beladen, eingeführt und mit irgend einem leitenden Punkte des Inneren in Berührung gebracht, so verliert sie augenblicklich ihre elektrische Beschaffenheit. Die inneren Theile eines Leiters sind also in der That unfähig, zugeführte freie Elektricität zurückzuhalten, diese begiebt sich augenblicklich nach der Oberfläche und bildet hier nach hergestelltem Gleichgewichte eine Schicht von äusserst geringer Dicke, die nur durch den Widerstand der Luft gehindert wird, sich weiter fortzubewegen. Bei abnehmender Luftdichtigkeit vermindert sich die Summe widerstehender Theilchen. In verdünnter Luft haftet daher die Elektricität viel weniger an der Oberfläche leitender Stoffe. Der leere Raum verhält sich ähnlich einem Leiter. Z. B. eine unter der Luftpumpe isolirte Kugel von Messingblech verliert die ihr mitgetheilte Elektricität, sowie man die sie umgebende Luft entfernt.

Es lässt sich durch Rechnung darthun, dass anziehende oder abstossende Kräfte, deren Wirksamkeit dem Quadrate des Abstandes verkehrt proportional ist, wenn sie um die Oberfläche einer Kugel gleichförmig vertheilt sind, auf irgend beliebige Punkte im Inneren der Kugel eine gemeinschaftliche Wirkung gleich Null ausüben. Aus der Eigenschaft der freien Elektricität, nur an der Oberfläche eines Leiters zur Ruhe zu kommen, und aus ihrer Unfähigkeit, in diesem Zustande Punkte im Inneren zu influenciren, folgt daher die Richtigkeit des ersten der oben ausgesprochenen Gesetze.

Die Bedingung, dass die ruhenden elektrischen Theilchen an der Oberfläche eines Leiters bezüglich ihrer Wirksamkeit auf Punkte im Inneren einander das Gleichgewicht halten müssen, hat man als Grundlage benutzt, um das Dichtigkeitsverhältniss an verschiedenen Punkten der Oberfläche durch Rechnung zu bestimmen. Zur experimentellen Bestimmung bietet die Prüfungsscheibe das Hülfsmittel. Indem man ein Scheibchen von sehr kleinem Umfange nach einander an verschiedenen Stellen leitender Oberflächen anlegte und jedesmal die Menge der mitgetheilten Elektricität untersuchte, hat man gefunden, dass eine gleichförmige Dichtigkeit nur an der Kugeloberfläche stattfindet. Auf allen anders gestalteten Körpern häuft sich die Elektricität, womit sie beladen werden, an verschiedenen Stellen ungleich an. Sind z. B. zwei Kugeln in Berührung, so zeigt sich in der Nähe der Berührungsstelle auf beiden die geringste Dichtigkeit, die grösste aber an den entgegengesetzten Punkten. Sind beide ungleich an Grösse und vergleicht man ähnlich gelegene Stellen derselben, so findet man immer auf der kleineren die grössere elektrische Anhäufung. Je kleiner eine Kugel verhältnissmässig zur anderen ist, um so mehr wächst das Verhältniss der elektrischen Dichtigkeit für ähnlich liegende Punkte, ohne jedoch den Werth 2 erreichen zu können. Indem man aber mehrere Kugeln aneinanderreiht, von denen die folgende immer kleiner wird als die vorhergehende, hat man es in der Gewalt, die auf der kleinsten angesammelte Elektricität

bis zu dem Grade zu verdichten, dass ihre Spannung die Grenze des Widerstandes der Luft erreicht und selbst überschreitet. — Auf dünnen kreisförmigen Platten nimmt die Dichte von der Mitte nach dem Rande hin erst sehr allmälig, in der Nähe des Randes aber plötzlich sehr stark zu und erreicht am Rande selbst ihren grössten Werth. Sie beträgt hier das 2- bis 3fache von ihrem Werthe an solchen Punkten, die der Mitte nahe liegen. Ein langer, dünner Metallstreifen besitzt über den grössten Theil seiner Länge auf gleichen Querabschnitten so ziemlich gleiche Elektricitätsmengen. Nur an den Enden häuft sich dieselbe fast plötzlich bis zur doppelten Dichtigkeit. Auch auf der Oberfläche prismatischer und cylindrischer Leiter bemerkt man die stärkste elektrische Anhäufung immer nahe an den Enden. Ausserdem zeigt sich an jeder Kante und Ecke eine grössere Dichte als in einiger Entfernung davon. Auf der Oberfläche kegelförmiger oder nach einer Seite zugespitzter Leiter vermehrt sich die Dichtigkeit der Elektricität nach dem Scheitel des Kegels hin. In diesem äussersten Punkte selbst erreicht die Resultante der über die conische Oberfläche verbreiteten elektrischen Kräfte ihren grössten Werth. Wird daher an irgend einer Stelle der Oberfläche eines Leiters eine Spitze angebracht, so muss sich diejenige Elektricitätsmenge, die am äussersten Ende derselben durch sämmtliche in dieser Richtung wirksame elektrische Abstossungen angehäuft wird, auf einer Fläche von äusserst geringer Ausdehnung ansammeln; ihre Dichtigkeit und Spannkraft am Ende einer vollkommenen Spitze müsste, insofern ein genügender Widerstand gegeben wäre, über jede messbare Grösse hinaus anwachsen. Der Leitungswiderstand der Luft ist hierzu bei Weitem nicht gross genug. Unter dem Einflusse einer Spitze wird daher die elektrische Ladung eines jeden Leiters mit grosser Schnelligkeit in der Luft zerstreut. Dabei bemerkt man eine, je nach der Menge entweichender Elektricität, mehr oder weniger starke, wie von der Spitze ausgehende Luftströmung. Das Entweichen der Elektricität durch die Spitze besteht nämlich zum Theil und, wenn andere Körper nicht in der Nähe sind, sogar ausschliesslich in einer sehr raschen Uebertragung des elektrischen Fluidums auf Lufttheile, die dann sogleich mit Heftigkeit abgestossen werden. Scharfe Ecken und Kanten, wenn sie sich an einem Leiter vorfinden, begünstigen auf ähnliche Weise wie die Spitzen, wiewohl in vermindertem Grade, das Entweichen der Elektricität. Körper mit glatter, überall abgerundeter Oberfläche, insbesondere Kugeln halten dagegen das ihnen mitgetheilte Fluidum unter übrigens gleichen Verhältnissen am längsten zurück. Man pflegt daher cylinderförmige Leiter in Kugeln endigen zu lassen oder doch sie kugelförmig abzurunden. Die Form eines Leiters mag indessen noch so gut gewählt, die Isolirung auf das Sorgfältigste geordnet und die Luft vollkommen trocken sein, so gelingt es doch nicht, die Elektricität dauernd auf der Oberfläche desselben zurückzuhalten; weil die den elektrischen Körper umspülenden Lufttheile, ähnlich wie andere leichte Körper (nur nicht so schnell wie

gute Leiter), erst angezogen und elektrisirt, dann abgestossen, eine zwar mässige, aber fortdauernde Luftbewegung bewirken, wodurch nach und nach alle Elektricität entführt wird. Diese allmäligen Verluste vermindern sich im Allgemeinen mit der Stärke der elektrischen Ladung und äussern begreiflich den nachtheiligsten Einfluss da, wo sich die Elektricität am stärksten angehäuft hat.

Wenn man gegen einen elektrischen Körper eine scharfe Spitze richtet, die in leitender Verbindung mit der Erde steht, so ist der Widerstand der Luft nicht gross genug, um die auf der Spitze durch Vertheilung entwickelte ungleichnamige Elektricität verhindern zu können, selbst aus beträchtlicher Entfernung überzuströmen. Durch diesen Einfluss kann ein elektrischer Körper in sehr kurzer Zeit in den natürlichen Zustand zurückgeführt werden. War die Spitze dem Leiter zugekehrt, bevor dieser den elektrischen Zustand angenommen hatte, so hindert sie, je nach ihrem Abstande, mehr oder weniger das Anwachsen der Ladung. — Ein geladener isolirter Leiter wirkt bekanntlich vertheilend auf alle Körper in seiner Umgebung; befindet sich unter diesen ein Elektroskop, so divergiren die Pendel desselben. Diese Divergenz vermindert sich, sowie man die Spitze gegen den Leiter richtet; in gleichem Verhältnisse muss der Vertheilungszustand der Umgebung abnehmen. Verbindet man das Elektroskop mit einer dem elektrischen Körper zugekehrten Spitze, so wird es aus verhältnissmässig weiter Entfernung mit dem gleichnamigen Fluidum geladen.

Die Flamme und im Allgemeinen glühende Gase besitzen eine derjenigen der Spitzen ähnliche Kraft, elektrische Zustände zu zerstören. Sie verdanken dieselbe ihrer Leitfähigkeit, verbunden mit der Eigenschaft vollkommener Beweglichkeit der Theile. Vermöge der ersteren dieser Eigenschaften wird die Flamme wie jeder andere Leiter von der elektrischen Beschaffenheit der Körper, womit sie in Berührung steht oder in deren Nähe sie sich befindet, influencirt; vermöge der zweiten wird diejenige Elektricität, welche die Flamme aufgenommen hat, mit Schnelligkeit nach allen Richtungen zerstreut, denn es ist klar, dass die Bestandtheile ihrer Umfangsfläche, wie gering sie auch elektrisirt sein mögen, sich wechselseitig abstossen und folglich voneinander entfernen müssen. Die Flamme besitzt hierdurch vor einer Metallspitze den Vorzug, Elektricität in dem Luftraume zerstreuen zu können, so lange sie überhaupt noch damit behaftet ist, oder sie verhält sich wie eine Spitze von unendlicher Feinheit.

Umspült die Flamme einen geladenen Isolator, so zieht die Elektricität desselben alsbald das ungleichartige Fluidum aus der Flamme an, und dieses wird in Folge dieser Anziehung, sowie der wechselseitigen Abstossung seiner eigenen Theile, mit beschleunigter Bewegung zu dem die vertheilende Wirkung ausübenden Leiter getrieben. Eine gute Ableitung der Flamme steigert, wie begreiflich, diesen Effect. Darin liegt

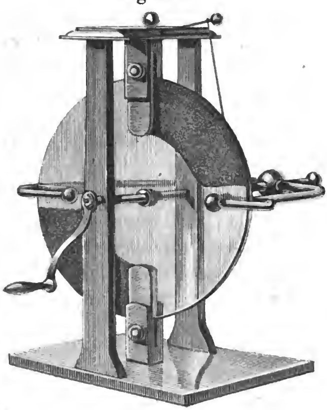
der Grund der fast augenblicklichen und vollständigen Entladung eines elektrisirten Isolators unter dem Einflusse der Flamme.

Die Elektrisirmaschine (Reibungselektrisirmaschine) ist das wichtigste Hülfsmittel, um Elektricität von starker Spannung in grösserer Menge zu gewinnen. Sie besteht aus drei wesentlichen Stücken, einem schlecht leitenden Körper, der gerieben wird, einem guten Leiter, der als Reibzeug dient, und einem zweiten guten Leiter, dem vorzugsweise sogenannten Conductor, welcher bestimmt ist, die auf dem geriebenen Körper erregte Elektricität zu sammeln. Das beste Material für den schlechten Leiter ist weisses, hartes, möglichst gut isolirendes Glas. Man verwendet es in Form von runden Spiegelscheiben oder von hohlen Cylindern, die auf wagerecht liegenden Axen sitzen, um welche sie mittelst Kurbeln gedreht werden können. Während der Umdrehung reiben sie sich an dem festliegenden, mässig angedrückten Reibzeuge. Dieses besteht aus einem, gewöhnlich mit Leder, besser aber mit dickem Seidenzeuge überzogenen Kissen, worauf eine Lage Amalgam, mit etwas Schweinefett gemengt, gleichförmig ausgebreitet ist. Das Amalgam (Kienmeier'sches) besteht gewöhnlich aus 2 Thln. Quecksilber, 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Zink. Eine andere Zusammensetzung, 65 Quecksilber, 24 Zinn, 11 Zink, empfiehlt sich durch dauernd weiche Beschaffenheit, und schmutzt weniger, so dass die Erneuerung des Ueberzuges weit seltener erfordert wird. Der Conductor (auch erste Conductor), eine Kugel oder ein Cylinder von Messingblech, ruht zum Zwecke der Isolirung auf einem 2 bis 3 Fuss hohen Glasfusse ohne Höhlung. In den Wirkungskreis des mit $+E$ beladenen Glases gebracht, werden seine im natürlichen Zustande vorhandenen Elektricitäten vertheilt. Seine $-E$ angezogen, verbindet sich bei genügender Annäherung mit der $+E$ des Glases, während seine eigene $+E$ frei wird. Man befördert diese Wirkung durch die Gestalt des Conductors, die so beschaffen sein muss, dass er der an ihm vorübergehenden geriebenen Glasfläche in möglichst geringem Abstande eine Fläche von entsprechender Grösse darbieten kann. Man pflegt diesen, dem Glase zunächst stehenden Theil des Conductors, den sogenannten Einsauger, mit einer Reihe von Spitzen zu besetzen, durch deren Wirksamkeit dem Glaskörper während des Vorüberganges die durch Reibung darauf entwickelte Elektricität vollständig entzogen werden kann. Damit ein Verlust durch Berührung mit der Luft nicht schon vor der Ankunft des elektrisch gewordenen Theiles der Glasfläche an dem Conductor eintreten könne, wird ein Streifen Taffet, der bis in die Nähe des Einsaugers reicht, am Rande des Reibzeuges angenähet. Das Reibzeug selbst wird durch die Reibung negativ elektrisch. Hat diese Elektricität einen gewissen Grad der Spannung erreicht, so geht sie auf das Glas über und sättigt einen Theil der positiven Elektricität des letzteren. Um eine möglichst starke Erregung des Glases zu erhalten, muss deshalb das Reibzeug in gut leitende Verbin-

dung mit der Erde gesetzt werden. Soll auch die Elektricität des Reibzeuges gesammelt werden können, so muss man demselben eine isolirende Unterlage geben, indem man es z. B. auf einer massiven Glassäule befestigt, die zugleich einen mit dem Reibzeug verbundenen Leiter, den zweiten Conductor, trägt. Je nachdem dann der erste oder der zweite Conductor abgeleitet wird, erhält man das negative oder das positive Fluidum. Sind beide isolirt, so zeigen sie sich zwar auch, und gleichzeitig entgegengesetzt elektrisirt, aber viel schwächer.

Die Scheibenmaschine giebt die stärkste Spannung und bei gleicher reibender Oberfläche gewöhnlich auch die reichste Ausbeute an Elektricität. Der Apparat (Fig. 439) ist nur für das positive Fluidum berechnet, womit man zu allen praktischen Zwecken vollkommen ausreicht. Die Reibzeuge stehen in unmittelbarer Verbindung mit dem Holzgestelle, das zugleich die Axe der Scheibe trägt. Jedes Reibzeug besteht aus zwei Kissen, welche mittelst einer Schraube gleichzeitig gegen die Scheibe gepresst werden und zwischen denen die letztere gleitet, so dass sie also auf beiden Seiten gerieben wird. Es sind zwei Reibzeuge vorhanden, und in einem Abstande von 90° von jedem derselben befinden sich die mit dem Conductor verbundenen Einsauger, welche die Elektricität von beiden Seiten des Glases wegnehmen.

Fig. 439.



Die Cylindermaschinen sind gewöhnlich so eingerichtet, dass beide Elektricitäten sich mit gleicher Leichtigkeit gewinnen lassen. Der Glascylinder von höchstens $1^1/_2$ bis 2 Fuss Länge und 1 bis $1^1/_2$ Fuss Durchmesser dreht sich zwischen zwei Glassäulen, die seiner Axe zu Stützen dienen. Auf beiden Seiten der Cylinderfläche stehen, ebenfalls auf Glasfüssen, zwei gleiche cylindrische Conductoren, deren vordere Enden einige Zoll über den Glaskörper hervortreten und in Kugeln endigen. Hervorragende Ecken und Kanten sind an denselben überall sorgfältig vermieden. Ihre isolirenden Füsse sitzen auf Schiebern, die in entsprechende Oeffnungen des Fussgestelles eingelassen und dadurch verrückbar sind. Der eine Conductor, zur Aufnahme von $+E$ bestimmt, ist auf der gegen das Glas gerichteten Seite mit Spitzen besetzt, der andere trägt das Reibzeug. Die Elektricität des letzteren scheint gewöhnlich in geringerer Menge vorhanden als das positive Fluidum. Wenn man indessen beide Conductoren durch einen Metalldraht verbindet, so zeigt

keiner die geringste Spur von freier Elektricität; hieraus geht deutlich hervor, dass beide Flüssigkeiten in gleicher Menge erzeugt worden sein müssen. Die Verschiedenheit ist daher nur scheinbar; sie beruht darauf, dass beide Flüssigkeiten auf ihren Conductoren vermöge der Influenz des geladenen Glaskörpers sich nicht in gleicher Weise ausbreiten können.

Glasgefässe und Glaskörper müssen vor dem Gebrauche mit trockenem Wollenzeuge abgerieben werden, um Feuchtigkeit, Staub und etwa anhängendes Amalgam zu entfernen. Auch die Reibekissen muss man von Zeit zu Zeit von anhängendem Staube reinigen. Wenn bei trockener Luft trotz dieser Vorsicht die gewöhnliche Wirkung nicht erhalten werden kann, muss das alte Amalgam abgestrichen und Neues aufgetragen werden. In feuchter Luft vermindert sich die Wirksamkeit auch der besten Maschine. Die der Cylindermaschine verschwindet häufig ganz. Man hilft sich dann durch mässige Erwärmung des Glases und der umgebenden Luftmasse.

Um Verschiedenheiten in der Stärke der Ladungen sogleich und sicher zu erkennen, bedient man sich des Henley'schen oder sogenannten Quadranten-Elektrometers (Fig. 440), dessen Einrichtung und Gebrauch aus der Zeichnung leicht verständlich ist. Es wird in eine passende Oeffnung des Conductors eingesetzt.

Fig. 440.



Als eine besondere Art der Reibungselektrisirmaschine hat man die Dampf- oder Hydro-Elektrisirmaschine zu betrachten, bei welcher die Elektricitätserregung durch Reibung von stark gespanntem Dampfe und Spritzwasser an Metall- und Holzwänden bewirkt wird. Diese Maschine besteht im Wesentlichen aus einem isolirten cylindrischen Dampfkessel, dessen Feuerherd sich im Inneren befindet. Die Feuerluft wird durch Röhren, die vom Kesselwasser umgeben sind, in eine mit dem Kessel zusammenhängende und damit ein einziges isolirtes System bildende Rauchkammer geführt und gelangt aus dieser in den Schornstein. Die gebildeten Dämpfe, wenn ihre Spannung gross genug geworden ist, lässt man sammt den Wassertheilen, die sie mit fortreissen, durch mehrere enge, gewundene und mit Holz gefütterte Oeffnungen gegen einen Conductor mit Metallspitzen strömen. Dieser erhält $+E$, wenn der Kessel abgeleitet ist. Setzt man umgekehrt den Conductor in leitende Verbindung mit der Erde, so nimmt der Kessel $-E$ auf. Man kann mit Maschinen dieser Art Elektricität in sehr grosser Menge und Funken von derselben Stärke wie mit sehr kräftiger Scheibenmaschine erhalten.

Elektrophor ist der Name einer Geräthschaft, die in manchen Fällen ein nützliches Hülfsmittel bietet, um einen Elektricitätsquell von zwar mässiger, aber ziemlich unveränderlicher Stärke während einiger

Zeit zur Verfügung zu haben. Man hat bei dem Elektrophor drei Theile zu unterscheiden, den Kuchen, eine 2 bis 3 Linien dicke Platte aus Schellack oder einer anderen nicht leitenden Substanz; die Form oder den Teller, eine Metallplatte mit hervorstehendem Rande, in welche der Kuchen eingegossen oder, um das Zerspringen desselben zu verhüten, besser nur eingelegt ist, und endlich den Deckel, eine Metallscheibe mit isolirender Handhabe, die auf den Kuchen gesetzt wird und einen ungefähr zwei Zoll geringeren Durchmesser hat.

Wenn man den Kuchen mit Katzenfell oder Fuchsschwanz reibt, dann den Deckel auflegt, so erhält sich der elektrische Zustand des ersteren während einiger Zeit, in trockener Luft zuweilen Monate lang mit fast ungeschwächter Kraft. So oft man unterdessen Deckel und Form zugleich berührt, dann den Deckel abhebt, erscheint derselbe positiv geladen und man kann daraus einen Funken ziehen. Diese wiederholten Ladungen erklären sich leicht aus der vertheilenden Wirkung der über den Kuchen ausgebreiteten negativen Elektricität. In der That, diese — E bindet + E des Deckels und stösst — E ab. Kann letztere in den Boden entweichen, so muss die früher damit verbundene + E nach dem Abheben des Deckels als freie Elektricität zum Vorschein kommen.

Die Form hat hauptsächlich den Zweck, die auf dem Harzkuchen erregte Elektricität haftender zu machen. Sobald nämlich die Harzfläche gerieben wird, beginnt die auf ihr entwickelte — E das elektrische Gleichgewicht der Metallunterlage zu stören; — E fliesst in die Erde ab, + E wird gebunden und wirkt seinerseits anziehend auf die durch Reiben erregte — E. Die letztere wird dadurch genöthigt, tiefer in die schlecht leitende Masse einzudringen, auf deren Oberfläche nunmehr neue Elektricitätsmengen erzeugt, und weit über diejenige Grenze hinaus, welche man ohne Mitwirkung des Tellers zu erreichen vermag, angehäuft werden können. Nach und nach, sogar schon während des Reibens, wird die untere Fläche des Kuchens selbst positiv elektrisch, und in dem Verhältnisse, als es geschieht, verschwindet die gebundene + E der Form. Endlich bemerkt man, dass bei gleichzeitiger Berührung von Form und Deckel, in ersterer — E, in letzterem + E gebunden wird. Diese Periode ist diejenige des Maximums des Effectes. Wenn man in diesem Zustande den Kuchen umdreht, wird der Deckel, wie nunmehr leicht verständlich, mit — E geladen. Der Deckel muss stets parallel abgehoben werden. Bleibt zuletzt noch eine Stelle seines Randes mit einem Punkte des Kuchens in Berührung, so treten an dieser Stelle beide Flüssigkeiten zueinander über; die Ladung des Deckels verschwindet und der Elektrophor verliert einen Theil seiner Kraft.

Der Condensator gehört zu den für das Studium der Elektricitätslehre wichtigsten Instrumenten. Er wird gebraucht, um Elektricitäten, die zwar in reichlicher Menge gewonnen werden können, aber nur eine geringe Dichtigkeit besitzen, zu verdichten. Gewöhnlich besteht derselbe aus zwei kreisrunden Metallplatten, z. B. zwei Messingplatten mit

abgerundetem Rande, die auf der einen Seite vollkommen eben geschliffen und mit einem dünnen, recht gleichförmig aufgetragenen Ueberzug von Schellackfirniss bekleidet sind. Wenigstens die eine muss mit einer isolirenden Handhabe, wozu man am besten eine Schellackstange wählt, versehen sein. Legt man beide Platten mit den gefirnissten Flächen aufeinander und berührt die eine einige Augenblicke mit der zu prüfenden Elektricitätsquelle, während die andere durch den Finger oder durch einen anderen Leiter in Verbindung mit dem Boden steht, isolirt man sodann beide Platten, während sie noch aufeinander liegen, so befinden sie sich nach erfolgter Trennung in entgegengesetzt elektrischen Zuständen, und zwar mit Elektricitäten behaftet, deren Dichtigkeit, verglichen mit derjenigen der ursprünglichen Quelle, um so grösser ist, je dünner und gleichmässiger der Firnissüberzug aufgetragen und je grössere Sorgfalt auf das Ebnen der Platten verwendet worden ist. Die mit der Elektricitätsquelle (z. B. mit dem positiven Conductor einer in sehr schlechtem Gange befindlichen Elektrisirmaschine) in leitende Verbindung gesetzte Platte pflegt man die Collectorplatte, die andere die Condensatorplatte zu nennen. Beide Platten können übrigens ohne Unterschied zu beiden Zwecken benutzt werden.

Häufig benutzt man die Platte des Pendelelektroskops zugleich als untere Condensatorplatte. Angenommen, ein so eingerichteter Condensator sei geladen worden. Man wird dies nicht unmittelbar am Elektroskop erkennen. Hebt man aber die obere Platte isolirt ab und stellt sie auf die Platte eines zweiten, ganz gleichen Elektroskopes, so werden nunmehr beide gleiche Ausschläge, jedoch mit entgegengesetzten Elektricitäten, zeigen.

Die Theorie des Condensators ist sehr einfach, sie ist eine unmittelbare Anwendung des Vertheilungsgesetzes. Wird nämlich irgend einer der Platten Elektricität mitgetheilt, so wirkt dieselbe durch die trennende Harzschicht vertheilend auf die andere Platte; steht diese in Verbindung mit der Erde, so wird ein Theil ihres ungleichnamigen Fluidums gebunden und eben so viel des gleichartigen abgeleitet. Die gebundene Elektricität der Condensatorplatte wird in das Innere gegen die Harzschicht gezogen. Die elektrische Dichtigkeit an der äusseren Oberfläche bleibt Null, als ob keine Vertheilungswirkung stattgefunden hätte. Die Anziehung und Bindung ist aber wechselseitig. Ein Theil des Fluidums der Collectorplatte wird daher ebenfalls gegen die isolirende Schicht gezogen, die Dichtigkeit an der Aussenfläche dieser Platte nimmt ab. Eine neue Elektricitätsmenge kann folglich zufliessen, welche eine ähnliche Wirkung hervorbringt wie die vorhergehende, u. s. f. Da jede neue Zufuhr eine verhältnissmässige Erhöhung der Dichtigkeit im Allgemeinen und somit auch an der Aussenfläche der Collectorplatte veranlasst, so muss endlich an der Verbindungsstelle derselben mit der Elektricitätsquelle die ursprüngliche (von der Influenzwirkung unabhängige) Dichtigkeit sich wieder herstellen. In diesem Augenblicke ist die Kraft

des Condensators erschöpft. Es sei a diejenige Elektricitätsmenge, welche der Collectorplatte, unabhängig von dem Einflusse der Condensatorplatte zugeführt werden kann, αa die in der letzteren durch die vertheilende Kraft von a gebundene Elektricität. In Folge der Wechselseitigkeit der Bindung wird daher die Menge $\alpha (\alpha a) = \alpha^2 a$ von der Oberfläche der Collectorplatte gegen die isolirende Schicht gezogen und nur $a - \alpha^2 a = a (1 - \alpha^2)$ an der Oberfläche zurückbleiben. Die Wirksamkeit des Condensators hält an, bis die an der Oberfläche der Collectorplatte allmälig sich anhäufende Elektricität den Werth $na(1-\alpha^2)=a$ erreicht hat. Der Quotient $\frac{1}{1-\alpha^2} = n$ bezeichnet die condensirende Kraft und $n a$ diejenige Menge von Elektricität, welche vermöge dieser Kraft in der Collectorplatte sich sammeln lässt. Uebrigens wird $n a$ um so grösser gefunden, je grösser der anfängliche Werth a, d. h. je bedeutender die Dichtigkeit war, welche das Fluidum bereits in seiner Quelle angenommen hatte.

Ein Ueberzug von Schellackfirniss zwischen den Condensatorplatten bildet kein genügendes Hinderniss des Ueberganges für die schon in ihrer Quelle stark verdichtete Elektricität des Conductors einer wirksamen Elektrisirmaschine. Wenn man aber beide Platten durch dünne, ganz trockene Glasscheiben trennt, so lässt sich die Elektricität des Conductors, nach demselben Gesetze wie die jeder anderen reichlich fliessenden Quelle, noch weiter condensiren. Angenommen, die condensirende Kraft sei durch die Zahl 20 ausgedrückt, so wird die Collectorplatte möglicherweise 20mal so viel Elektricität ansammeln können, als sie durch die leitende Verbindung mit dem Conductor unmittelbar aufzunehmen vermochte.

Ein solcher Condensator lässt sich einfach dadurch herstellen, dass man zwei Glasscheiben, jede auf der einen Seite mit Zinnblatt überzieht, rings um diese Belegung einen wenigstens 2 Zoll breiten, freien Rand lassend, und sie dann mit den nicht belegten Seiten aufeinander legt. Wenn die Glasscheiben hinlänglich isolirend sind, so kann die Elektricität auf der Collectorplatte dieses Condensators in solcher Menge angehäuft werden, dass sie nach der Trennung der Scheiben vermöge ihrer den Leitungswiderstand der Luft überwiegenden Spannung grossentheils freiwillig entweicht. Setzt man, ohne die Scheiben zu trennen, beide Belegungen durch Vermittlung irgend eines anderen Leiters in der Art in Verbindung, dass man das eine Ende dieses Leiters zuerst mit der Condensatorscheibe in Berührung bringt, dann das andere Ende der Collectorscheibe allmälig bis zur Berührung nähert, so strömen beide Flüssigkeiten durch den Verbindungsleiter, den sogenannten Schliessungsbogen, vollständig zueinander über. Man sagt dann, der Condensator sei entladen.

Wenn man nur beabsichtigt, die die Entladung begleitenden Vorgänge zu beobachten, ist es unnöthig, für jede Metallbelegung eine be-

sondere isolirende Schicht zu nehmen; eine einzige Glasscheibe, auf beiden Seiten mit Stanniol belegt, genügt dann und gewährt überdies den Vortheil, dass die beiden Metallflächen, indem sie einander näher rücken, eine grössere condensirende Kraft gewinnen. Ein in der Art veränderter Condensator wird Franklin'sche Tafel genannt.

Die Leydener Flasche (Verstärkungsflasche) ist nur eine veränderte, für den Gebrauch bequemere Form der Franklin'schen Tafel. Ein cylindrisches Gefäss aus möglichst gut isolirendem Glase ist auf der äusseren und inneren Fläche, bis 2 — 3 Zoll am oberen Rande abstehend, mit Zinnblatt bekleidet. In Verbindung mit der inneren Belegung steht eine Metallstange, die sich vom Boden der Flasche erhebt und einige Zoll über dem Rande hervorragt. Sie trägt am oberen Ende einen kugelförmigen Knopf. Die Grösse der Flasche und ihrer belegten Fläche richtet sich nach der Grösse der Elektrisirmaschine. Mittelst kräftig wirkender Maschinen können Flaschen von 10 und mehr Quadratfuss Belegung in kurzer Zeit vollständig, d. h. so weit geladen werden, bis die elektrische Dichtigkeit am Knopfe, wo man das Fluidum des Conductors zuführt, sich mit der Dichtigkeit dieses Fluidums auf dem Conductor selbst ins Gleichgewicht gesetzt hat. Statt einer einzigen so grossen Flasche verwendet man gewöhnlich mehrere kleinere zusammen, deren äussere Belegungen sämmtlich mit der Erde und mit dem Reibzeuge der Maschine und deren Knöpfe durch eingesteckte Drähte untereinander in leitender Verbindung stehen. Eine derartige Anordnung mehrerer Flaschen zu einem einzigen Systeme nennt man eine elektrische Batterie (Flaschenbatterie).

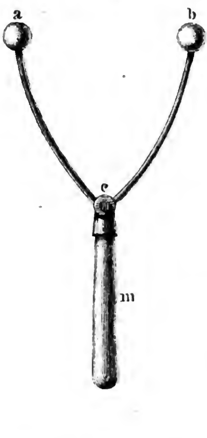
Die Entladung der einen und anderen dieser Vorrichtungen erfolgt gewöhnlich, bevor die leitende Verbindung zwischen beiden Belegungen ganz hergestellt ist, durch die trennende Luftschicht. Dieser Vorgang, der Entladungsschlag (elektrische Schlag), ist nicht nothwendig von einem eben so langen, wohl aber, wenn die Ladung vollständig war, von einem massenhafteren und glänzenderen Funken, als der Conductor unmittelbar liefern kann, und von einem verhältnissmässig starken Knalle begleitet. Der Abstand, in welchem die Entladung vor sich geht, heisst die Schlagweite. Häufig gehen beide Flüssigkeiten schon während der Ladung, und bevor noch das Maximum der Spannung erreicht ist, plötzlich und vollständig zueinander über. Eine solche freiwillige Entladung findet statt, wenn der nicht belegte Rand des Glases nicht breit genug, oder nur unvollkommen trocken, oder aus irgend einem anderen Grunde nicht hinlänglich isolirend ist. Zuweilen auch ist eine gewaltsame Durchbohrung der Glaswand an einer zufällig vorhandenen Stelle von geringem Widerstandsvermögen die Ursache. In diesem letzteren Falle ist dann die Flasche unbrauchbar geworden.

Der elektrische Schlag einer kleinen Flasche bewirkt in dem menschlichen Körper, wenn dieser einen Theil des Schliessungsbogens bildet,

eine heftige, schmerzhafte, aber nur augenblickliche Erschütterung. Befinden sich mehrere und selbst viele Personen in dem Kreise guter Leiter, durch welchen beide Elektricitäten zueinander überströmen, so empfinden sie alle gleichzeitig, hauptsächlich in den Armgelenken, diesen eigenthümlichen Nerveneindruck. Die Wirkung des Schlages einer stark geladenen Batterie auf den thierischen Organismus ist äusserst heftig und kann selbst gefährlich werden. Kleine Thiere werden dadurch getödtet. Verbindet man beide Belegungen mit einem dicken Metalldrahte, der zuerst auf der äusseren Belegung aufgesetzt wird, so empfindet man keine Einwirkung der sich ausgleichenden Elektricitäten, selbst wenn der Draht mit beiden Händen gehalten wird; weil vermöge des sehr viel grösseren Leitungsvermögens dieses Drahtes, unter den gegebenen Verhältnissen nur ein verschwindend geringer Theil des Entladungsstromes seinen Weg durch den Körper nimmt.

Ein sehr bequemes Hülfsmittel zur gefahrlosen Entladung ist der sogenannte Auslader (Fig. 441). Er besteht aus zwei dicken durch ein Gelenk verbundenen Messingdrähten. Das Gelenk sitzt am einen Ende einer gefirnissten Glasstange, die als Handhabe dient. Derselbe Apparat wird vielfach, theils als isolirter Fortsatz eines Leiters, theils als Verbindungsstück zwischen zwei Leitern benutzt.

Fig. 441.

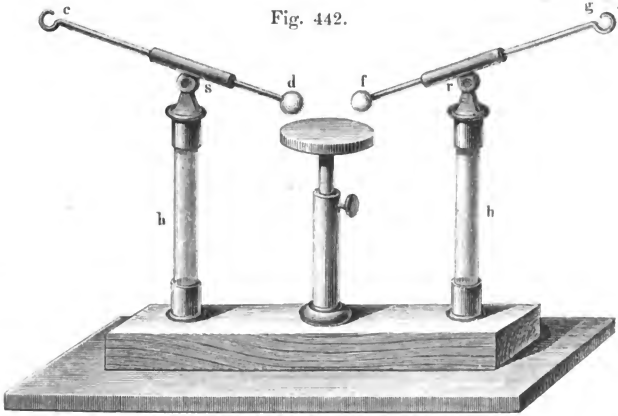


Die elektrische Entladung äussert, wie wir später sehen werden, einen gewissen Einfluss auf die Beschaffenheit eines jeden Körpers, den sie durchdringt. Auffallende Veränderungen ihres physikalischen Zustandes erfahren im Allgemeinen nur solche Theile des Schliessungsbogens, welche dem Fortgange des Stroms, ohne doch denselben unterbrechen zu können, einen mehr oder weniger grossen Widerstand entgegensetzen. Schlechte Leiter, wie trockenes Holz, Papier, Glas, Harz, werden durchbohrt, zerrissen, zersplittert und oft, wie durch eine bedeutende ausdehnende Kraft zersprengt und ihre Theile umhergeschleudert. Verbrennliche Stoffe können dabei bis zur Entzündung erhitzt werden. — Selbst an und für sich gute Leiter, deren Querschnitt zu gering ist, um die eindringende Elektricitätsmenge rasch genug durchlassen zu können, werden erwärmt, bei sehr grosser Feinheit sogar zum Glühen erhitzt, verbrannt. Die atmosphärische Luft und andere Gase werden von den durchschlagenden Funken stark erwärmt und ausgedehnt, entzündliche Gemenge von Gasen oder Dämpfen dadurch entzündet. Auf die Leichtigkeit, womit Wasserstoffgas, gemengt mit Luft oder Sauerstoff, schon von dem schwächsten durchfahrenden Funken entzündet wird, gründet

sich das **Eudiometer von Volta** und die bekannte **elektrische Pistole**. Einen empfehlenswerthen Versuch für Vorlesungen bildet die Entzündung des Aetherdampfes. In einen flachen zinnernen Teller, dessen Aussenfläche abgeleitet ist, giesst man Wasser und Aether und lässt dann den Funken in die Mitte des Gefässes überspringen. Der Funken des Conductors genügt zur Entzündung.

Die bequemste Geräthschaft, um die Wirkung der Entladung auf verschiedene Körper zu prüfen, ist der **allgemeine** oder **Henley'sche** Auslader (Fig. 442), dessen Einrichtung und Art des Gebrauchs aus der Zeichnung ohne weitere Erläuterung verständlich ist.

Fig. 442.



Elektrischer Funken. — Das Leuchten des elektrischen Funkens steht im engsten Zusammenhange mit der Wärmeentbindung, welche den Funkenübergang stets begleitet. Es ist wahrscheinlich, dass die erwärmte Luft, indem sie den überströmenden Elektricitäten als Leiter dient, dadurch ähnlich wie ein sehr dünner Metalldraht bis zur Glühhitze gebracht werden kann. Dafür spricht die Erfahrung, dass die Färbung des elektrischen Lichtes in verschiedenartigen Gasen und Dämpfen nicht immer gleich bleibt. Indessen kann dies nicht die einzige Ursache der Lichterscheinung sein; denn da die Gase nicht leiten, bevor sie erwärmt sind, so musste die Bewegung durch eine andere Ursache wenigstens eingeleitet sein. Ueberdies dringt der Funke nicht nur durch verdünnte Luft, sondern auch durch Räume, die gar kein Gas enthalten, wie durch die Barometerleere. Man bemerkt, dass der Funke von den Uebergangspunkten, zwischen welchen er durchbricht, immer kleine Theilchen losreisst und mit sich führt. Es ist nicht zu bezweifeln, dass diese Theilchen wägbarer Substanz durch die abstossende Kraft der gespannten Elektricität fortgeschleudert, dem überströmenden Fluidum, in der Luft theilweise, in leeren Räumen aber ausschliesslich zum Träger dienen.

Wenn man den Funken nöthigt, zwischen feinen Platinspitzen, die in Glas eingeschmolzen sind, überzugehen, lässt er sich auch im Oel, im Alkohol und selbst in destillirtem Wasser erzeugen; aber nicht, oder doch schwieriger in säurehaltigem Wasser, weil dieses die Elektricität sehr viel besser leitet. Wenn die Platinspitzen in den genannten Flüssigkeiten zu weit voneinander entfernt stehen, um dass der Funken überspringen kann, so bemerkt man gleichwohl, und zwar an beiden Spitzen ein Aussprühen von Licht. Zugleich findet eine Zersetzung der Flüssigkeit statt. In destillirtem Wasser z. B. wird an der einen wie an der anderen Spitze ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff abgeschieden. Die Stärke dieser Zersetzung wächst bei gleicher sich entladender Elektricitätsmenge mit der Grösse ihrer Spannung.

Die Dauer eines elektrischen Funkens, der zwischen Metallkugeln überspringt, scheint über alle Begriffe kurz zu sein und weniger als ein Milliontel einer Secunde zu betragen. Wenn man den Funken nöthigt, zwischen Spitzen überzugehen, oder wenn man unvollkommene Leiter, z. B. einen nassen Bindfaden, in den Schliessungsbogen einschaltet, so wird die Dauer der Entladung verlängert, aber auch zugleich der mechanische Effect derselben sehr bemerkbar vermindert.

Der Glanz des elektrischen Lichtes wächst mit der Menge und Dichtigkeit der (immer durch dieselbe Luftschicht und zwischen denselben Körpern) sich entladenden Elektricität. Die Länge des Funkens (die Schlagweite) steht im geraden Verhältnisse zur Dichtigkeit an den Uebergangspunkten. Z. B. von einer beliebigen Stelle des Conductors der Maschine lassen sich zwei-, dreimal so lange Funken ziehen, wenn die über die Oberfläche des Conductors verbreitete Elektricitätsmenge sich verdoppelt, verdreifacht hat. Die Schlagweite ist aber auch von der Gestalt der einander gegenüberstehenden Leiter abhängig. Zwischen Kugeln von grossem Durchmesser ist sie am kleinsten. Sie nimmt zu, wenn einer grossen Kugel eine kleinere entgegengestellt wird. Die Funken sind jedoch in diesem Falle weniger glänzend. Eine zickzackige Gestalt erhalten sie gewöhnlich nur bei möglichst grossen Schlagweiten.

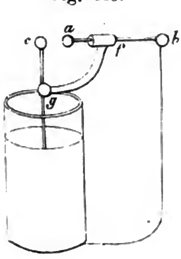
In verdünnter Luft vermehrt sich die Schlagweite fast in geradem Verhältnisse zur Verdünnung. Wenn man aus einem Glascylinder von 1 bis 2 Zoll Weite und 5 bis 6 Fuss Länge, der an beiden Enden durch Metallfassungen hermetisch geschlossen ist, die Luft so weit entfernt, als es mittelst einer guten Luftpumpe möglich ist, wenn man sodann das eine Ende dieses Rohrs ableitet, das andere dem Conductor der Maschine nahe bringt, so geht die elektrische Strömung durch die ganze Länge des Rohrs, unter Entwickelung eines matten, bläulichen Lichtes, das den ganzen inneren Raum ununterbrochen zu erfüllen scheint, so lange die Maschine im Gange bleibt. Diese schöne Lichterscheinung besteht gleichwohl aus einer Folge von Entladungen, wie schon aus dem Umstande hervorgeht, dass sie sich mit dem lebhaftesten Glanze zeigt, wenn

das Ende des Rohrs nicht in unmittelbare Berührung mit dem Conductor gebracht, sondern in einem geringen Abstande davon gehalten wird.

Auch die Entladung der Flaschenbatterie, so ausserordentlich kurz ihre Dauer dem Auge erscheint, kann der Natur der Sache nach nur successiv und unter allmäliger Abnahme der Dichtigkeit an den Uebergangspunkten vor sich gehen. Dass gleichwohl während dieses Verlaufes, und zwar bei unveränderter Schlagweite, der grösste Theil der angehäuften Elektricitäten zernichtet wird, erklärt sich leicht aus der Erwärmung der in der Uebergangslinie befindlichen Lufttheile, deren Leitungswiderstand, wie schon bemerkt, dadurch abnimmt. Ein Theil der Ladung bleibt indessen gewöhnlich zurück, selbst wenn die Belegungen einen Augenblick in metallischer Verbindung standen. Das Bestreben beider Flüssigkeiten, einander möglichst nahe zu kommen, bewirkt nämlich, dass sie sich nicht nur auf den Metallbelegungen, sondern auch und zwar grösstentheils auf den Glasflächen ansammeln, und von hier nach und nach tiefer in die nicht absolut isolirende Glasmasse eindringen. Die metallische Hülle, mit dem Glase in inniger Berührung, dient dann gleichsam nur, um im Augenblicke der Verbindung beider Belegungen den gleichzeitigen Abfluss der Elektricität von allen Punkten, wo sie sich eingenistet hatte, zu vermitteln. Beide Flüssigkeiten dringen um so tiefer in die Glasmasse ein, je längere Zeit man eine Ladung von bestimmter Stärke sich selbst überlässt. So begreift es sich, dass auch der Rücktritt aus dem Glase nicht ohne Widerstand vor sich geht und Zeit erfordert. Der Theil der Ladung, welcher bei Entladung einer Flasche zurückgeblieben ist, wird ihr elektrischer Rückstand (*residuum*) genannt. In einer Batterie, welche stark geladen, einige Zeit sich selbst überlassen blieb, entwicklen sich nach der ersten Entladung häufig noch mehrere Ladungen von immer abnehmender Stärke nacheinander.

Maassflasche (Lane'sche Flasche) nennt man eine besondere Art elektrischer Flaschen (Fig. 443), welche dazu dient, die Ausgiebigkeit einer Elektrisirmaschine zu messen. An dem von der inneren Belegung der Flasche hervorgehenden Drahte ist ein gebogener Glasstab *gf* befestigt, der einen Draht *ab* trägt, welcher an beiden Enden mit Kugeln versehen ist. Dieser Draht ist in der Hülse, die ihn trägt, verschiebbar; die Kugel *a* kann dadurch dem Knopfe der Flasche zu beliebigen messbaren Abständen genähert werden, während die Kugel *b* mit der äusseren Belegung in leitender Verbindung steht.

Fig. 443.



Angenommen, die innere Belegung der Maassflasche stehe in leitendem Zusammenhange mit dem ersten Conductor, die äussere Belegung, sowie der negative Conductor der Maschine seien möglichst gut abgeleitet; man stelle die

Kugeln *a* und *c* auf einen ganz geringen Abstand, z. B. nur auf 1 Linie Entfernung voneinander, und setze die Maschine in regelmässigen Betrieb. Zwischen den beiden Kugeln wird sehr bald ein Funke überspringen, d. h. es wird eine Entladung der Flasche stattfinden, lange bevor sich Elektricität von bedeutender Dichtigkeit auf dem Conductor anhäufen und dadurch den Zutritt neuer Elektricitätsmengen von der Glasfläche verhindern konnte. Während dieser Zeit muss daher alle oder fast alle durch die Maschine erzeugte positive Elektricität in die Maassflasche übergegangen und durch deren Entladung in den natürlichen Zustand zurückgeführt worden sein. Die für eine gewisse Anzahl Umdrehungen stattfindenden Entladungen geben folglich einen Anhalt für die Menge der Elektricität, welche zur Zeit der Beobachtung durch die Maschine erregt werden konnte. Man hat auf diesem Wege gefunden, dass die Ausgiebigkeit der Maschine bei ununterbrochenem Gebrauche, mehrere Minuten hindurch, allmälig abnimmt; ihre frühere Kraft aber gewöhnlich vollständig wieder gewinnt, nachdem man sie einige Zeit sich selbst überlassen hat. Die Kugeln werden an den Uebergangspunkten des Funkens merklich angefressen und müssen deshalb öfter gereinigt werden.

Die Maassflasche kann auch benutzt werden, die Stärke der Ladung einer Batterie zu messen. Zu diesem Zwecke isolirt man die äussere Belegung der Batterie, und verbindet sie leitend mit dem Inneren der Maassflasche. Die äussere Belegung der letzteren ist zur Erde abgeleitet. So wie nun der Batterie Elektricität zugeführt wird, strömt die frei gewordene gleichnamige der äusseren Belegung grösstentheils in die Maassflasche und bewirkt die Ladung derselben. Durch die bald erfolgende Entladung bei ziemlich nahe gerückten Kugeln, wird dann die ganze Ableitung der Batterie in den natürlichen Zustand zurückgeführt, so vollständig, dass auf der äusseren Belegung mittelst der Prüfungsscheibe keine Spur von freier Elektricität zu entdecken ist. Diese Wirkungen wiederholen sich bei fortgesetzter Ladung der Batterie, und man sieht nun leicht, dass die Anzahl Entladungen der Lane'schen Flasche ein Maass ist für die Menge der von der äusseren Belegung fortgegangenen Elektricität und folglich auch ein Maass für die Stärke der Ladung, welche die Batterie erhalten hat.

Wenn man dem Knopfe einer Batterieflasche eine Kugel, die mit der äusseren Belegung leitend verbunden ist, auf bestimmten Abstand, z. B. auf 1 Linie Abstand nähert, so wird bei einer gewissen Stärke der Ladung der Entladungsschlag erfolgen. Wenn man dann den Abstand der Kugel verdoppelt, verdreifacht, so wird man finden, dass die doppelte, dreifache Ladung erfordert wird, um die Entladung abermals herbeizuführen. So ergiebt sich, dass die Schlagweite der elektrischen Dichtigkeit an den Uebergangspunkten proportional ist. Dieses Verhalten liess sich theoretisch voraussehen. Denn da Influenzwirkung, welche die Elektricität des Knopfes auf die natürlichen Fluida der Kugel ausübt, der Dichtigkeit der elektrischen Anhäufung, also der Stärke der Ladung

proportional ist, so muss die elektrische Spannung, d. h. der Druck gegen die zwischen beiden Kugeln befindliche Luftschicht zunehmen, wie das Quadrat der Dichtigkeit, folglich bei gleichmässiger Zunahme der Dichtigkeit und des Abstandes immer gleichen Werth behalten. Umgekehrt kann also der beschriebene Versuch als eine Stütze für die Richtigkeit des Vertheilungsgesetzes betrachtet werden.

Bedingungen der Elektricitätserzeugung durch Reiben. — So oft durch Reibung Elektricität erregt wird, geht stets eine Vertheilung der natürlichen Elektricitäten der reibenden Körper vor sich, in der Art, dass der eine die positive, der andere die negative Flüssigkeit aufnimmt. Man reibe z. B. die eben geschliffene Metallscheibe des Pendelelektroskops mit einer trockenen Glasscheibe, ohne jedoch beide voneinander zu trennen. Man wird keine Anzeigen von Elektricität wahrnehmen. Erst nachdem das Glas abgehoben worden, divergiren die Pendel mit — *E*. Leitet man diese ab, bringt dann die Glasscheibe wieder auf die Platte des Elektroskops, so wird ein neuer Ausschlag, von gleicher Stärke wie vorher, jetzt aber von + *E* erhalten. Beide Flüssigkeiten waren also in gleicher Menge aus dem natürlichen Zustande getrennt worden, vermöge einer eigenthümlichen Ausscheidungskraft, welche gleichwohl nicht hindern konnte, dass beide fortfuhren, sich anzuziehen und wechselseitig zu binden. Die letzte Ursache dieser Ausscheidung kann nicht der Vorgang der Reibung sein, denn sonst müssten irgend zwei beliebige Körper durch Reibung nicht nur elektrisch, sondern auch gleich stark erregt werden können.

Man würde aber vergeblich versuchen, zwei gleichartige Leiter und überhaupt zwei gute Leiter durch Reiben aneinander elektrisch zu machen. Nichtleiter, die man an Nichtleitern oder auch an Leitern reibt, werden elektrisch. Selbst Nichtleiter von anscheinend gleicher Beschaffenheit, wenn sie aneinander gerieben werden, können in geringem Grade elektrische Zustände annehmen. Man reibe z. B. zwei polirte Glasplatten *a* und *b*, die vorher mit Kreidepulver und Weingeist sorgfältig gereinigt worden waren, die eine auf der anderen; sie werden dadurch gewöhnlich Spuren von Elektricität annehmen, ohne dass sich jedoch bestimmen lässt, welche positiv und welche negativ werden wird. Angenommen, es habe *a* das positive Fluidum erhalten; man erwärme diese Platte und wiederhole die Reibung; der positive Zustand von *a* wird jetzt weniger als vorher entwickelt, und bei stärkerer Erwärmung sogar in den entgegengesetzten übergegangen sein. Eben so findet man, dass eine Glasplatte durch Mattschleifen ihrer Oberfläche die Eigenschaft annimmt, in Folge der Reibung mit polirtem Glase vorzugsweise negativ elektrisch zu werden. Kann man nun, wie sich aus diesen Beispielen ergiebt, die Empfänglichkeit des Glases für einen gewissen elektrischen Zustand durch bestimmte Einflüsse verändern, so lässt sich kaum bezweifeln, dass zwei Glasplatten bei vollkommener und dauernder Gleichartig-

keit ihrer Oberflächen stets unelektrisch bleiben würden, wie lange man sie aneinander reiben möchte. Ungleichartigkeit der reibenden Flächen ist demnach eine Grundbedingung zur Erzeugung von Reibungselektricität.

Die meisten Glassorten, mit Seidenzeug gerieben, werden positiv elektrisch. Metalle, mit Glas gerieben, werden stets negativ, das Glas positiv. Das Reibzeug der Maschine bietet dem Glase eine Metallfläche. Die Erregung bei gleicher Reibung nimmt ab, wenn diese Metallfläche sich mit Oxyd oder mit Staub bedeckt hat. Auf der Oberfläche von Schellack und Siegellack wird durch Reiben mit Pelz, Wolle, Linnenzeug oder Glas in allen Fällen $-E$, durch das Reibzeug der Maschine immer in reichlicher Menge $+E$ entwickelt. Die Wirkung von Seidenstoffen auf Siegellack ist weniger sicher, mit manchen wird $-E$, mit anders gefärbten $+E$ entwickelt. Vielleicht beruht diese Verschiedenheit nur in der Beschaffenheit des Pigments. Es liessen sich noch sehr viele andere Beispiele anführen, als Belege, dass die Beschaffenheit der erzeugten Reibungselektricität nur von derjenigen der reibenden Flächen abhängig ist und dass die Bedeutung des Vorgangs der Reibung nur darin bestehen kann, die durch die chemische Natur der Körper bedingte elektrische Ausscheidungskraft in dauernder Thätigkeit zu erhalten.

Setzt man die Reibung zweier Flächen, z. B. des Reibzeuges der Maschine auf Glas, längere Zeit fort, so kann die elektrische Ausscheidung gleichwohl nur bis zu einer gewissen Grenze der Dichtigkeit gesteigert werden, weil bei einer gewissen Stärke der wechselseitigen Anziehung der getrennten Flüssigkeiten der ihrer Wiedervereinigung sich entgegensetzende Leitungswiderstand überwunden wird. Die Grenze der Dichtigkeitszunahme ist also durch das Isolirungsvermögen, d. h. durch den Leitungswiderstand des einen oder beider reibenden Körper gegeben. So begreift es sich, dass Leiter durch Reiben aneinander keine oder doch nur eine äusserst geringe elektrische Ausscheidung bewirken können, selbst dann, wenn ein vermöge der Ungleichartigkeit ihrer Oberflächen eingeleiteter Ausscheidungsprocess bei ihnen in gleicher Weise wie bei den Nichtleitern vor sich gehen sollte.

In der That kann, in Folge einer wechselseitigen Einwirkung ungleichartiger Körperflächen, eine Störung ihres natürlichen elektrischen Gleichgewichtszustandes bei Körpern aller Art, bei Leitern eben so wohl wie bei Nichtleitern stattfinden. Auch bedarf die Ursache dieser Störung nicht erst der Reibung; sie beginnt ihre Thätigkeit und bewirkt eine Ausscheidung beider Flüssigkeiten in demselben Augenblicke, da die ungleichartigen Flächen in Berührung treten. Während bei den Nichtleitern der Reibungsprocess, der nichts Anderes ist, als eine Vervielfältigung des Effectes der Berührung, eine Anhäufung bis zu bestimmten Grenzen der Dichtigkeit möglich macht, ist bei den Leitern die mögliche Stärke der Erregung im nächsten Augenblicke nach der mit der Berührung eintretenden Wechselwirkung schon erreicht. Zwischen Körpern, zwischen

welchen ein solcher wechselseitiger Einfluss überhaupt vorhanden ist, kann indessen, auch wenn es die besten Leiter sind, ein elektrischer Unterschied von gewisser Grösse nicht ausbleiben; denn es ist klar, dass eine Kraft, die nach Voraussetzung, hinlänglich stark sein soll, eine theilweise Trennung der natürlichen Elektricitäten herbeizuführen, zugleich die Fähigkeit besitzen muss, bis zum Grade ihre Stärke die getrennten Elektricitäten zu hindern, sich wieder zu vereinigen. — Mittelst eines empfindlichen Elektroskops und des Condensators hält es nicht schwer, die an den Berührungsflächen ungleichartiger Leiter erzeugten Elektricitäten nachzuweisen. Man lege irgend zwei verschiedenartige Leiter aufeinander, z. B. eine isolirte Zinkplatte auf eine abgeleitete Kupferplatte oder auf eine reine, nicht ausgetrocknete Papierfläche. Dann hebe man die Zinkplatte isolirt wieder ab und berühre damit die Collectorplatte eines Condensators, dessen Condensatorplatte abgeleitet ist. Diese Operation mehrmals wiederholt, wird der Condensator eine Ladung empfangen, deren Stärke von der Anzahl Berührungen und der Reinheit der in Berührung kommenden Flächen abhängig ist; und zwar wird die Collectorplatte vom Zink nach der Berührung mit Kupfer $+ E$, nach der Berührung mit reinem leitenden Papier $— E$ aufnehmen. Hat man ein Elektroskop von sehr grosser Empfindlichkeit zur Hand, so lassen sich diese Wirkungen schon ohne Beihülfe des Condensators nachweisen.

Die Ursache der elektrischen Erregung, welche im Augenblicke der Berührung ungleichartiger Körper beginnt, aber nur bei Gegenwart von wenigstens einem schlechten Leiter zu einem bedeutenden Grade der Spannung gesteigert werden kann, hat den Namen elektromotorische Kraft erhalten.

Berührungselektricität (Contact-Elektricität). — Die zwischen Leitern der Elektricität an ihrer Berührungsstelle eintretende Erregung, obschon sie sich zu einer starken, über die Grösse der elektromotorischen Kraft hinausgehenden Spannung nicht erheben kann, spielt gleichwohl eine überaus wichtige Rolle in der Elektricitätslehre; denn sie hat sich als die ergiebigste Quelle beider Flüssigkeiten erwiesen, wenn es sich darum handelt, alle diejenigen Wirkungen hervorzubringen, die mit dem Vorgange einer dauernden elektrischen Strömung, d. h. einem dauernden Uebergange beider Elektricitäten, von ihren Entwickelungsstellen, durch einen leitenden Schliessungsbogen zueinander verknüpft sind.

Die an den Berührungsstellen zweier Leiter erfolgende Ausscheidung muss nothwendig beide Elektricitäten in gleicher Menge liefern. Es sei a diese Menge. Beide durch die elektromotorische Kraft getrennte Flüssigkeiten, obschon in Folge ihrer wechselseitigen Anziehung einander sehr nahe gerückt, können sich doch nicht mehr in einem Punkte concentrirt befinden. Es sei α der Factor ihrer Influenzwirkung; so wird die Elektricitätsmenge a des einen Körpers (K) von dem anderen Kör-

per (Z) die Menge αa gegen die Berührungsstelle ziehen und binden, während der Unterschied $a(1 - \alpha)$ die Dichtigkeit der freien Elektricität an der äusseren Oberfläche von Z bedingt. Dasselbe gilt umgekehrt für den anderen Körper. Hat man beide Leiter K und Z isolirt in Berührung gebracht, so muss sich also, auch während der Fortdauer der Berührung, auf beiden freie Elektricität vorfinden, und es muss, insofern die elektromotorische Kraft eine fortwirkende Thätigkeit ist, abwechselnd von dem einen $-E$, von dem anderen $+E$ abgeleitet werden können. Es sind mithin die Bedingungen vorhanden, einen Condensator zu laden. In der That, man wähle als die eine Platte eines Condensator-Elektroskops Kupfer, als die andere Zink; beide Platten an den einander zugekehrten Seiten gefirnisst. Man verbinde dann die reine Oberfläche der einen mit derjenigen der anderen durch einen isolirten Kupfer- oder Zinkdraht, so bildet diejenige Stelle, wo der Schliessungsdraht das ungleichartige Metall berührt, eine Elektricitätsquelle, aus welcher so lange $+E$ sich in die Zinkplatte, $-E$ sich in die Kupferplatte des Condensators ergiesst, bis die freie elektrische Dichtigkeit auf beiden Platten derjenigen an der Erregungsstelle entspricht. Der Condensator nimmt dadurch eine Ladung an, die schon mit einem guten Goldblattelektroskop nachweisbar ist, und beliebig oft erneuert werden kann. Man wird hierdurch zu dem Schlusse berechtigt, dass die Thätigkeit der elektromotorischen Kraft wirklich eine fortdauernde ist und die von der Erregungsstelle abfliessenden Elektricitäten, bis zur Grenze einer gewissen Dichtigkeit, welche offenbar die Grösse des Widerstandes bezeichnet, den die ausscheidende Kraft der Wiedervereinigung entgegensetzt, immer wieder zu erneuern sucht.

Die Stärke der Ladung, welche der Condensator annimmt, ändert sich nicht mit der Grösse der Berührungsstelle; denn nicht von dem Umfange dieser letzteren, sondern von der Natur der einander berührenden Stoffe ist die Grösse der elektromotorischen Kraft abhängig. Hat man den verbindenden Kupferdraht an der Zinkplatte angeschmolzen, so wird dennoch dieselbe Ladung erhalten, wie bei der Berührung an reinen Stellen. Die durch das Anschmelzen bewirkte Adhärenz ist also, elektrisch betrachtet, nichts Anderes als eine sehr innige Berührung.

Angenommen, die beiden Leiter K und Z seien von ganz gleicher Gestalt und Grösse, und werden isolirt an symmetrischen Stellen in Berührung gebracht, so müssen die vermöge der Scheidungskraft über ihren Oberflächen verbreiteten freien Elektricitäten, obwohl dem Zeichen nach entgegengesetzt, genau gleiche Dichtigkeiten besitzen. Es seien $-e$ und $+e$ diese Dichtigkeiten. Man nennt ihren Unterschied, nämlich den Werth: $+e-(-e)=+2e$ den elektrischen Unterschied oder die elektrische Differenz beider Körper. Dieser Werth muss der elektromotorischen Kraft proportional sein. D. h. so lange die Dichtigkeit e nicht erreicht ist, dauert die Erregung fort; wäre sie aber durch irgend welche Ursache überschritten

worden, so würden die überschüssig vorhandenen Elektricitäten durch nichts gehindert sein, durch die Berührungsstelle selbst zueinander überzutreten und sich auszugleichen. Dies ist die Folgerung, zu welcher die beobachtete Beständigkeit der Ladungen des Kupfer-Zink-Condensators unabweisbar hinführt.

Wird der eine der in Berührung stehenden Leiter, z. B. K vergrössert, so muss die Dichtigkeit der darüber ausgebreiteten Elektricität sich vermindern. Bei unveränderter Fortdauer der Berührung und elektromotorischen Thätigkeit kann dies nicht geschehen, $+ e$ kann sich nicht vermindern, ohne dass nicht $- e$ verhältnissmässig grösser wird; in der Art, dass wenn K unendlich gross oder, was dasselbe ist, abgeleitet wird, Z die elektrische Dichtigkeit $- 2e$ annehmen muss, also die Differenz $2e$ unverändert erhalten bleibt. Diese Annahme wird durch das Experiment vollkommen bestätigt. Man findet nämlich, dass die dem Kupfer-Zink-Condensator eingeprägte Ladung dieselbe Stärke erhält, ob der schliessende Kupferdraht (oder Zinkdraht) isolirt an beide Condensatorplatten gehalten, oder durch Ergreifen mit den Fingern, während des Vorganges der Ladung in ableitende Verbindung mit der Erde gesetzt wird.

Es ist also, ganz allgemein aufgefasst, wenn man mit x die elektrische Dichtigkeit des Leiters K, mit y die des Leiters Z bezeichnet: $x + y = 2e$. Es sei ferner k eine Quantität Elektricität von der Dichtigkeit 1, welche der Körper K bei seinem Umfange aufnehmen kann, und ebenso z die elektrische Capacität des anderen Körpers, so hat man, da auf beiden Körpern gleich viel Elektricität ausgeschieden ist:

$$k \,.\, x = z \,.\, y = z\,(2e - x),$$

folglich $x = \dfrac{2ez}{k+z}$ und $y = \dfrac{2ek}{k+z} = 2e\left(1 - \dfrac{z}{k+z}\right)$.

Gesetzt, k und z waren anfangs gleich an Grösse, und ertheilten demnach die Elektricitätsmengen Ke und $- ze = - Ke$. Man berühre den einen Körper, etwa K mit einem Stücke derselben Art, nur von doppelter Grösse, so findet man: $x = \dfrac{2e\,.\,k}{2k + k + k} = \dfrac{e}{2}$ u. $y = \dfrac{3}{2}\,e$.

Das anfänglich vorhandene k hat folglich die Hälfte seiner Elektricitätsmenge abgegeben, das hinzugetretene Stück $2k$ hat aber $2 \times \dfrac{ke}{2}$ aufgenommen. Die Hälfte dieser Aufnahme stammte von z ab, dessen Dichtigkeit nicht von $- e$ auf $- \dfrac{3}{2}\,e$ gesteigert werden konnte, bevor es, in Folge neuer Ausscheidung $+ \dfrac{ze}{2} = \dfrac{ke}{2}$ abgegeben hatte. Die Elektricitätsabgabe eines isolirten elektromotorischen Systems an einen Leiter, durch welchen der eine oder andere der beiden Erreger vergrössert wird, trifft also ganz gleich-

mässig beide Körper, jeden im Verhältniss zu seiner elektrischen Capacität.

Es kann jetzt nicht schwer fallen, einzusehen, dass ebenso eine jede Elektricitätszufuhr sich auf beide Körper, die ein elektromotorisches Element bilden, erstrecken muss. Es werde z. B. dem isolirten System kz positive Elektricität zugeleitet, so lange bis die Dichtigkeit von z, von x auf $x + e$ gestiegen ist, so wird diejenige des Leiters k von y auf $y - e$ gesunken sein. Ist $y = e$, und man fährt fort $+ E$ zuzuführen, so bedeckt sich nunmehr auch k mit positiver Elektricität, deren Dichtigkeit jedoch immer um die Grösse $2e$ hinter derjenigen von z zurückbleibt. Denn die elektromotorische Thätigkeit ist durch diesen Ueberschuss des einen oder anderen Fluidums auf beiden Körpern nicht unterbrochen; an der einen Berührungsfläche findet sich fortdauernd $+ E$, an der anderen $- E$, beide durch die Scheidungskraft bis zu dem elektrischen Unterschiede $2e$ vertheilt und sich wechselseitig bindend. — Man denke sich zwei isolirte Platten, Kupfer und Zink, mit metallisch reinen Flächen aufeinander liegend. Die eine, z. B. die Kupferplatte, werde abgehoben, ableitend berührt und wieder aufgelegt, so breitet sich die frei gewordene $+ E$ des Zinks nunmehr über das ganze leitende System aus und auch die Kupferplatte erhält davon. Dessenungeachtet dauert die Erregung fort, denn durch mehrmalige Wiederholung des beschriebenen Versuchs nimmt die freie $+ E$ stufenweise zu, und mit ihr die Divergenz der Goldblättchen des Elektroskops, was nicht sein könnte, wenn nicht durch die wiederholten Berührungen mehr und mehr von beiden Flüssigkeiten wäre ausgeschieden worden.

Spannungs-Reihe. — Wenn die beiden Platten des Zink-Kupfer-Condensators mittelst eines Platindrahts anstatt des Kupfer- oder Zinkdrahts verbunden werden, so findet an zweien Stellen eine elektrische Erregung statt, nämlich an der Berührungsstelle des Kupfers mit Platin und an der Berührungsstelle des Platins mit Zink. Die Ladung ist gleichwohl von derselben Stärke, wie durch Vermittlung eines Kupferdrahts. Kupfer für sich und eben so Zink für sich werden durch Platin positiv erregt. Man hat durch Combination dieser Thatsachen die Folgerung gezogen, dass die Erregung Platin-Zink stärker ist als die Erregung Platin-Kupfer und dass der Unterschied beider gleich ist der Erregung des Zinks durch Kupfer. Zu scharfen directen und zugleich vergleichbaren Messungen dieser drei Erregungen fehlt es bis jetzt an den geeigneten Hülfsmitteln. Annäherungs-Resultate konnten jedoch erhalten werden, und dienten zur Bestätigung der gezogenen Folgerungen; denn es ging daraus unzweifelhaft hervor, dass die Erregung Platin-Zink diejenige des Kupfers mit Zink übertrifft, und dass letztere ihrerseits grösser ist als die Erregung Platin-Kupfer.

Wird der Zink-Kupfer-Condensator durch einen Zinndraht geschlossen, so hat man ebenfalls zwei Erregungen, nämlich an den Berührungs-

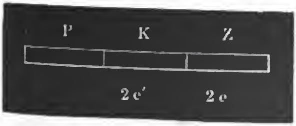
stellen Kupfer-Zinn und Zinn-Zink. Die Ladung unterscheidet sich dennoch nicht im Geringsten von der durch einen Kupferdraht bewirkten. Da nun das Zinn vom Kupfer positiv, vom Zink aber negativ erregt wird, so hat man gefolgert, dass die Summe der Erregungen des Kupfers zu Zinn und des Zinns zu Zink gleich ist der Erregung des Kupfers zu Zink.

Aehnlich wie Platin oder Zinn verhalten sich alle Metalle und unter den nicht metallischen Körpern Sauerstoff, Wasserstoff, Kohle und mehrere zusammengesetzte Mineralien, wie Braunstein, Eisenstein, Schwefelkies u. a. m. Man begreift alle Körper dieser Art unter dem Namen: Leiter der ersten Ordnung. Hinsichtlich ihres elektrischen Verhaltens zueinander lassen sie sich in eine Reihe ordnen, ähnlich der folgenden:

— *E*	
Sauerstoff	Eisen
Kohlenstoff	Zinn
Platin	Zink
Silber	Wasserstoff
Kupfer	Natrium
Blei	Kalium
	+ *E*

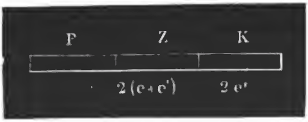
Man nennt diese Reihe die elektrische Spannungsreihe. Ihr Sinn ist der folgende: Wenn man zwei Körper aus dieser Reihe in Berührung bringt, so wird der dem negativen Ende zunächst stehende negativ, der andere positiv elektrisch. Je weiter beide Körper in der Reihe entfernt stehen, um so stärker ist die zwischen ihnen stattfindende elektrische Ausscheidung. Der stärkste elektrische Unterschied wird folglich zwischen den beiden Körpern erhalten, welche die Endpunkte der Reihe bilden. Die Stärke ihrer Erregung ist gleich der Summe der Erregungen aller übrigen. Dies ist zugleich die stärkste elektrische Differenz, welche zwischen zweien oder einer beliebigen Zahl Körpern der Spannungsreihe überhaupt erzielt werden kann; denn wie man sie auch zu einer Kette von Leitern verbinden mag, sie werden zusammengenommen niemals eine stärkere Erregung bewirken können, als die Endglieder der Kette für sich genommen. Zur Verständniss dieses wichtigen Satzes mag noch das folgende Beispiel dienen. Streifen von Platin, Kupfer und Zink seien wie in Fig. 444 verbunden. Die elektrische Differenz zwischen Kupfer und Zink sei $2e$, zwischen Platin und Kupfer $2e'$, also zwischen Platin und Zink $= 2(e + e')$. Der Platinstreifen werde abgeleitet, so muss sich auf dem ganzen leitenden System jenseits der Berührungsstelle PK eine elektrische Dichtigkeit $2e'$ ausbilden. Der Leiter Z hat aber in Folge der Berührung mit K ohne-

Fig. 444.



dies schon freie Elektricität von der Dichtigkeit $2e$. Auf ihm muss daher eine Dichtigkeit $2(e+e')$ entstehen. — Gesetzt, die drei Körper werden in der Ordnung wie in Fig. 445 verbunden, und wieder das Platin abgeleitet, so muss sich jenseits der Berührungsstelle PZ positive Elektricität von der Dichtigkeit $2(e+e')$ ansammeln, während zugleich zwischen Z und K der elektrische Unterschied $2e$ erhalten bleibt. — Diesen beiden Bedingungen kann nur dadurch Genüge geleistet werden, dass sich auf Z, $+E$ von der Dichtigkeit $2(e+e')$, auf K zwar auch $+E$, aber nur von der Dichtigkeit $2e'$ ansammelt, d. h. die freie $-E$ des Kupfers hat einen verhältnissmässigen Theil der vom Zink, in Folge seiner Erregung durch Platin, überströmenden $+E$ zernichtet.

Fig. 445.

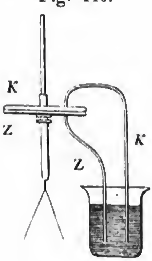


Es ist einleuchtend, dass eine Kette von Leitern aus der Spannungsreihe, deren beide Endglieder aus gleichartigem Stoffe bestehen, an diesen Endpunkten keine elektrische Verschiedenheit zeigen kann. Z. B. ein Condensator aus zwei Kupferplatten oder aus zwei Messingplatten bestehend, kann durch einen Schliessungsbogen, gebildet durch eine Kette von Leitern aus der Spannungsreihe, nicht geladen werden.

Leiter zweiter Ordnung. — Eine sehr grosse Anzahl von Körpern, unter ihnen bei Weitem die Mehrzahl der zusammengesetzten Leiter, lassen sich nicht in die Spannungsreihe einführen. Man nennt sie Leiter der zweiten Ordnung. Dahin gehören: Wasser, wässerige Lösungen, Auflösungen von Salzen, Alkalien und Säuren. Auch der menschliche Körper, ferner Holz und Papier, wenn sie Feuchtigkeit genug enthalten, um die Elektricität zu leiten, endlich viele Nichtleiter, wie Glas, wenn sie durch Erwärmen leitend geworden sind, müssen zu den Leitern zweiter Ordnung gerechnet werden.

Man tauche einen Kupferdraht (Fig. 446) neben einem Zinkdraht in ein Gefäss mit Wasser, doch so, dass sie sich nicht berühren können. Das obere Ende des ersteren werde sodann mit der Kupferplatte, das obere Ende des zweiten mit der Zinkplatte des Zinkkupfercondensators verbunden. Wenn nun das Wasser eine Stellung in der Spannungsreihe behaupten könnte, so müsste eine Ladung erfolgen, wie bei der unmittelbaren Verbindung beider Condensatorplatten durch einen Metalldraht. Es tritt aber gerade das Entgegengesetzte ein; die Zinkplatte wird negativ, die Kupferplatte positiv geladen. Da beide Metalle bei diesem Versuche in keiner unmittelbaren Berührung standen, so folgt, dass die erhaltene La-

Fig. 446.



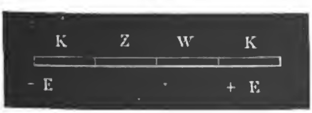
dung das zusammengesetzte Resultat ist der elektrischen Einwirkungen des Kupfers und Zinks auf Wasser.

Um die Art der Einwirkung eines einzigen Metalles auf eine Flüssigkeit zu prüfen, bedient man sich eines Condensators, dessen Collectorplatte aus dem betreffenden Metalle verfertigt und auf einem sehr empfindlichen Elektroskope befestigt ist. Als Deckelplatte dient eine möglichst dünne, geschliffene und unten gefirnisste Glasscheibe, auf deren obere reine Fläche die Flüssigkeit entweder unmittelbar oder mittelst Löschpapier ausgebreitet wird. Die Verbindung stellt man dann wie gewöhnlich durch einen Metalldraht her. So hat man gefunden, dass das Zink bei der Berührung mit Wasser und wässerigen Lösungen stets — *E* aufnimmt. Kupfer wird durch Wasser und manche Salzlösungen ebenfalls negativ elektrisch, doch viel weniger stark als Zink. Bei der Berührung mit Salpetersäure, welche das Zink negativ elektrisch macht, wird Kupfer positiv. Vom Platin wird das Wasser kaum bemerkbar positiv, Salzlösungen werden wahrscheinlich, Säuren sicher negativ elektrisch erregt.

Einfache galvanische Kette. — Das eigenthümliche elektrische Verhalten zusammengesetzter flüssiger Leiter gegen Metalle macht es möglich, dem Condensator, selbst dann, wenn die Platten desselben gleichartig sind, durch Vermittlung eines aus mehreren Leitern zusammengesetzten Schliessungsbogens eine elektrische Ladung zu ertheilen. Es ist vorher gezeigt worden, dass ein Paar in Wasser getauchte Zink- und Kupferdrähte eine elektrische Erregung bewirken, deren positive Richtung vom Zink durch die Flüssigkeit zum Kupfer geht. In diesem Sinne wurde auch der Condensator geladen. Vertauscht man die Zinkplatte des letzteren (Fig. 446) durch eine Kupferplatte, so wird der damit in Berührung kommende Zinkdraht positiv erregt. Zu der schon früher vorhandenen Erregung (in Wasser) tritt also eine neue in gleicher Richtung hinzu. Der Condensator muss folglich eine stärkere Ladung erhalten als vorher, ungeachtet jetzt seine beiden Platten Kupfer sind.

Eine Verbindung von drei ungleichartigen Leitern in der soeben beschriebenen Weise, welche das Eigenthümliche bietet, dass ihre Endpunkte, obschon aus gleichartigen Stoffen bestehend (Fig. 447), dennoch mit ungleichnamigen Elektricitäten behaftet sind, die, wenn abgeleitet, sich immer wieder erneuern, nennt man eine einfache elektrische (galvanische, Volta'sche) Kette. Das mit + *E* beladene Ende heisst positiver Pol, das mit — *E* beladene Ende negativer Pol. Wird der eine Pol ableitend berührt, so verdoppelt sich die elektrische Dichtigkeit am anderen. Setzt man beide Pole in Verbindung, entweder unmittelbar oder durch

Fig. 447.



einen beliebigen anderen Leiter, so treten die an beiden Enden angehäuften elektrischen Flüssigkeiten zueinander über. Da aber die Ursache der Erregung, sowie die Bewegung der ausgeschiedenen Flüssigkeiten, bei jeder nach bestimmter Richtung fortdauert, so erneuern sich die Ladungen an beiden Polen und folglich auch die Entladungen in unausgesetzter Folge. Es entsteht das, was man den elektrischen Strom nennt.

Es ist leicht zu sehen, dass eine elektrische Kette nicht aus weniger als drei ungleichartigen Leitern bestehen kann, sowie dass sich unter diesen wenigstens ein Leiter der zweiten Ordnung befinden muss. Eine einfache elektrische Kette kann aber sehr wohl auch aus zwei Leitern der zweiten mit nur einem der ersten, und selbst aus drei Leitern der zweiten Ordnung, mit gänzlichem Ausschlusse von solchen der ersten Ordnung hergestellt werden.

Sollen zwei oder mehr Flüssigkeiten in eine elektrische Kette eintreten, so muss man sie, um ihre Vermischung zu verzögern, durch poröse Wände trennen, z. B. durch thierische Blase oder durch porösen Thon. Man giesse in eine poröse Zelle von Porzellanthon Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure, stelle sie in ein mit Aetzkalilösung gefülltes Gefäss und tauche in jede dieser Flüssigkeiten einen Platindraht, so hat man eine Kette mit zwei Flüssigkeiten, bei der die positive Richtung der Erregung von Aetzkali durch die poröse Wand zur Säure geht. Verbindet man beide Drähte ausserhalb der Flüssigkeiten, so entsteht im Sinne der soeben bezeichneten Richtung eine elektrische Bewegung, aus Gründen, welche mit den vorher bei der Kupfer-Zink-Wasser-Kupfer-Kette hervorgehobenen übereinstimmen.

Wenn man in die Salpetersäurezelle anstatt des Platindrahtes eine zweite, Salzlösung enthaltende poröse Zelle eintaucht und eine dritte der zweiten ähnliche und mit derselben Flüssigkeit gefüllte Zelle in die Kalilösung stellt, so hat man eine galvanische Kette, die nur aus Flüssigkeiten besteht und von welcher die Zellen mit Salzlösung die Endpunkte bilden. Beide sind ungleichnamig elektrisch und setzen einen Strom in Bewegung, sobald man sie durch einen Metalldraht oder auch unmittelbar, z. B. durch einen Bogen von benetztem Fliesspapier, in Verbindung setzt.

Volta'sche Säule. — Mehrere einfache Ketten, mit ihren ungleichnamigen Polen aneinander gereihet, führen den Namen zusammengesetzte elektrische Kette (elektrische oder Volta'sche Säule). Wenn das eine Ende eines solchen Apparates abgeleitet wird, so bildet sich am anderen Ende eine elektrische Dichtigkeit aus, welche gleich ist der Summe der Dichtigkeiten der einzelnen Glieder oder Elemente (d. h. der einfachen Ketten), aus welchen die zusammengesetzte Kette besteht. Es sei $2e$ die elektrische Differenz einer gegebenen ein

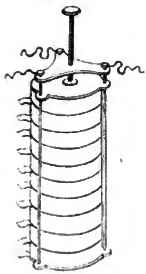
fachen Kette. Man verbinde ihren negativen Pol mit dem positiven einer zweiten einfachen Kette derselben Art. Eine neue Ursache der Erregung ist hierdurch nicht gegeben worden, indem die verbundenen Endpunkte beider Ketten nach Annahme gleichartig sind. Da nun aber jede für sich eine elektrische Differenz $2e$ besitzt, da ferner die einer Kette von Aussen zugeführte Elektricität sich frei über ihren ganzen Umfang zu ergiessen vermag, so muss, wenn der positive Pol des ersten Gliedes abgeleitet wird, die Dichtigkeit am negativen Pole des zweiten bis zu dem Werthe $- 4e$ anwachsen. Umgekehrt würde man den positiven Pol des ersten Gliedes $+ 4e$ erhalten, wenn der negative des zweiten in Verbindung mit der Erde gelangt. Dieselben Folgerungen lassen sich mit gleichem Rechte auf eine beliebige Anzahl Glieder oder Elemente der zusammengesetzten Kette fortsetzen.

In der Verbindung einer grösseren Anzahl einfacher Ketten nach gleicher Richtung hin, d. h. durch die Summirung elektromotorischer Kräfte, ist also das Mittel geboten, auch in den besten Leitern, und ohne Mitwirkung der Reibung, jede beliebige Grösse elektrischer Dichtigkeit zu erzielen. Theoretisch betrachtet, giebt es wenigstens keine Grenze elektrischer Anhäufung, welche nicht durch Zusammensetzung einer genügend grossen Anzahl einfacher Ketten erreichbar wäre. Die praktische Ausführung wird gleichwohl, wenn auch nicht unmöglich gemacht, doch sehr erschwert durch den äusserst geringen Beitrag, welchen jedes einzelne Element zur Verstärkung liefert.

Die elektrische Säule ist ein Behälter für beide Elektricitäten. Sie liefert die eine wie die andere in mannigfaltigen Abstufungen der Dichtigkeit und, so lange ihre Wirksamkeit anhält, in ausserordentlich grosser Menge. Als Mittel, das Verhalten der Säule im Gleichgewichtszustande zu studiren, eignet sich wegen ihres verhältnissmässig geringen Umfanges vorzugsweise die sogenannte trockene Säule. Dieselbe kann auf folgende Weise verfertigt werden: Blätter von unächtem Gold- und Silberpapier werden mit der Papierseite zusammengeheftet und aus den so erhaltenen Tafeln, die also auf der einen Seite mit einem dünnen Ueberzuge von Zinn, auf der anderen mit einem dünnen Ueberzuge von Kupfer versehen sind, Scheiben von beliebigem, z. B. von 2 Zoll Durchmesser, ausgeschnitten. Eine grosse Anzahl, 1000 bis 2000 solcher Scheiben, im lufttrockenen Zustande, je die Zinnseite der einen auf die Kupferseite der anderen aufeinandergeschichtet und zwischen zweien etwas grösseren Metallplatten mittelst Seidenschnüren zusammengehalten, bilden eine trockene Säule. Das Papier vertritt die Stelle des Leiters zweiter Ordnung und darf deshalb nicht vollkommen ausgetrocknet sein. Da es jedoch auch im lufttrockenen Zustande weit schlechter leitet als Wasser, so wird die von einer trockenen Säule abgeleitete Elektricität vergleichungsweise nur langsam wieder ersetzt. Man stelle eine trockene Säule (Fig. 448), an welcher je von der hundertsten Doppelscheibe eine

Zunge desselben Metallpapiers hervorsteht, auf ein Elektrometer. Angenommen, der positive Pol sei nach Unten gekehrt und man berühre die zweite Zunge von Unten mit dem Finger. Die hundert ersten Scheiben bilden dadurch gleichsam eine kleine Säule für sich, deren positives Ende mit dem Elektrometer, deren negatives Ende mit der Erde in Verbindung steht. Jenes empfängt folglich Elektricität aus einer Quelle, worin dieselbe bis zum hundertfachen Betrage der erregenden Kraft jedes einzelnen aus Kupfer, Zinn, Papier, Kupfer gebildeten Elementes verdichtet ist. Die Goldblättchen werden diese Einwirkung durch einen merklichen Ausschlag zu erkennen geben. Man berühre hierauf die dritte, dann die vierte, die fünfte Zunge u. s. w. Die erfolgenden Ablenkungen werden der doppelten, dreifachen, vierfachen Dichtigkeit u. s. w. entsprechen. Kurz, die Dichtigkeitszunahmen stehen, ganz so wie es sich theoretisch voraussehen liess, im geraden Verhältnisse zur Grösse der elektromotorischen Kraft, nämlich zur Anzahl gleichartiger Elemente, woraus die Säule zusammengesetzt ist.

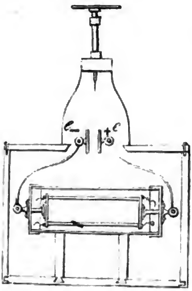
Fig. 448.



Wird der negative Pol ableitend berührt, so zeigt sich an dem positiven die grösste elektrische Anhäufung, welche durch die Kraft der Säule bewirkt werden kann. Elektricität von derselben Dichtigkeit theilt sich jedem Leiter von begrenztem Umfange mit, der mit diesem Pole in Verbindung gesetzt wird. An allen übrigen Punkten der Säule findet sich ebenfalls nur $+ E$, deren Dichtigkeit nach dem negativen Pole hin stufenweise abnimmt. Wird der positive Pol abgeleitet, so erscheint der negative mit $- E$ im Maximum der Dichtigkeit beladen, welche in der Richtung gegen den anderen Pol stufenweise abnimmt und am $+$ Pole selbst verschwindet. Berührt man die Mitte der Säule, so zeigen beide Pole gleich starke, aber ungleichnamige Ladungen, deren Dichtigkeit je nur die Hälfte des Maximums erreicht. Die trockene (auch Zamboni'sche) Säule kann bei sorgsamer Aufbewahrung und vorsichtiger Behandlung ihre Kraft 5 bis 6 Jahre hindurch und selbst länger fast ungeschwächt erhalten. Darauf, sowie auf der starken Anhäufung freier Elektricität an den isolirten Polen, beruht ihre Benutzung zur Construction eines Elektroskopes von äusserster Empfindlichkeit. Dieses Instrument, das Säulenelektroskop (auch Bohnenberger'sche Elektroskop, Fig. 449), besteht aus einer trockenen Säule von 800 bis 1000 Plattenpaaren von 1,5 Zoll Durchmesser, die in einem dick gefirnissten Glascylinder eingeschlossen und in einem passenden Kästchen von Holz in horizontaler Lage befestigt sind. Der Glascylinder ist an beiden Enden mit Metallkappen geschlossen, die mit den Polen der Säule in directer leitender Verbindung stehen und deren Aussenflächen ebenfalls dick überfirnisst sind. Mittelst zweier Drähte, die aus einem

im Deckel des Kastens angebrachten Spalt hervorragen, mit den Fassungen des Cylinders und dadurch wieder mit den Polen der Säule durch Gelenke zusammenhängen, kann nun die Elektricität heraufgeführt und auf zwei Scheibchen von Messing von 8 Linien Durchmesser verbreitet werden. Diese Scheibchen bilden also die eigentlichen Endpunkte der Säule. Zwischen beiden schwebt ein langer, schmaler Streifen Goldblatt, der ähnlich wie bei anderen Elektroskopen in einer Glasglocke am unteren Ende eines wohl isolirten Drahtes hängt, dessen oberes aus der Glocke hervortretendes Ende die eine Platte eines Condensators oder auch eine kleine Metallkugel trägt. Das Goldblättchen kann zwischen beiden Polen, wenn dieselben nicht zu nahe aneinander stehen, die Gleichgewichtslage annehmen. Aber die geringste Menge von Elektricität, die man ihm ertheilt, stört das Gleichgewicht, weil Abstossung von der gleichartig elektrisirten Scheibe, Anziehung von Seite der ungleichartig elektrisirten stattfindet. Hierdurch entdeckt man zu gleicher Zeit die Gegenwart von freier Elektricität im Blättchen, sowie deren Qualität. Soll das Blättchen im Ruhezustand genau in der Mitte zwischen beiden Polen hängen, so ist es nothwendig, dass beide stets mit Elektricität von gleicher Dichtigkeit behaftet bleiben. Zu diesem Zwecke befindet sich in der Mitte des Glascylinders eine, in der Figur fehlende Oeffnung, durch welche ein Messingdraht zur Mitte der Säule geleitet ist. Das äussere Ende desselben ist mit einem kleinen, aus dem Holzkasten isolirt hervorstehenden Knopfe versehen. So oft letzterer mit dem Finger berührt wird, erhalten beide Pole eine elektrische Ladung von gleicher absoluter Dichtigkeit.

Fig. 449.



Mit Hülfe des Säulenelektroskops lassen sich die Fundamentalgesetze der Berührungselektricität sehr leicht und unzweifelhaft darthun.

Wird die Elektricität von den Polen der Säule zu den Platten eines geeigneten Condensators übertragen, so lässt sie sich ohne Schwierigkeit bis zum Ueberschlagen lebhafter Funken verdichten. Trockene Säulen, aus 8000 bis 10000 Paaren zusammengesetzt, sind sogar für sich wirksam genug, um, wenn der eine Pol mit der Hand gefasst wurde, aus dem anderen kleine Funken in Menge ausziehen zu können.

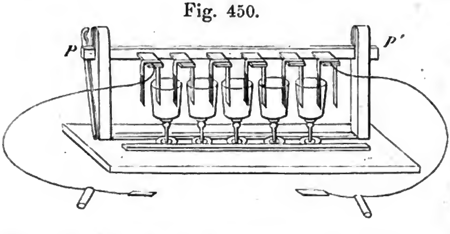
Die einzelnen Elemente der mit Wasser oder anderen feuchten Leitern zusammengesetzten Ketten sind gewöhnlich kräftiger als die der trockenen Säule. Es hält aber viel schwerer, nasse Säulen aus einer sehr grossen Anzahl Glieder zu bilden; auch ist es wegen ihres sehr viel grösseren Umfanges unmöglich, sie mit gleicher Vollkommenheit zu isoliren. Doch ist es wiederholt versucht worden, nasse (hydroelektrische, Volta'sche) Säulen aus vielen hundert Elementen und einmal sogar aus 3520 Zink-Kupferpaaren mit Wasser (Gassiot'sche Batterie) aufzubauen.

Als die Pole dieses colossalen Apparates einander bis auf $1/_{50}$ Zoll genähert wurden, schlugen unausgesetzt Funken zwischen ihnen über. In einem Falle dauerte dieses Phänomen ununterbrochen Tag und Nacht 5 Wochen lang; noch mehrere Monate nach ihrer Errichtung zeigte die Batterie keine Abnahme ihrer Kraft.

Versuche der Art waren von Interesse, hauptsächlich um entstandene Zweifel über den Ursprung und die Einerleiheit der Berührungselektricität mit der durch Reibung erzeugten vollständig zu heben. Doch ist es keineswegs das Vermögen, Elektricität von grosser Dichtigkeit liefern und grosse mechanische Effecte hervorbringen zu können, worin man den Werth der galvanischen Kette zu suchen hat; in dieser Beziehung wird sie wohl niemals die Elektrisirmaschine ersetzen können. Vielmehr sind es diejenigen Wirkungen, welche vorzugsweise in einem durch gute Leiter geschlossenen Kreise und unter dem Einflusse grosser, in Umlauf gesetzter Elektricitätsmengen zu Stande kommen, Wirkungen, die zum Theil erst seit der Entdeckung der Berührungselektricität erkannt wurden, bei welchen die Vorzüge der elektrischen Kette in ihrem ganzen Umfange hervortreten.

Anfänglich gab man der hydroelektrischen Kette, gleichwie der trockenen, die Form einer Säule, indem z. B. Kupfer-, Zink- und nasse Pappscheiben immer in gleicher Ordnung aufeinandergelegt wurden. Zu den meisten Zwecken wurde jedoch bald die in Fig. 450 dargestellte Form der Kette, die sogenannte Bechersäule, geeigneter gefunden. Ihr Hauptvorzug besteht darin, dass sie in einem Augenblicke zusammengestellt und wieder auseinandergenommen werden kann. Zusammengelöthete Zink- und Kupferstreifen hängen auf hervorstehenden, gefirnissten Zungen einer Latte PP', die zwischen Einschnitten der Pfeiler P und P' auf- und niederbeweglich ist. Die Metalle können auf diese Weise gleichzeitig in die Flüssigkeiten getaucht und gleichzeitig wieder herausgenommen werden. Je ein Kupferstreifen mit dem Zinkstreifen des folgenden Paares tauchen in die Flüssigkeit desselben Becherglases, wodurch die Ordnung: Zink, Kupfer, Flüssigkeit, Zink u. s. f. hergestellt wird. Das vorderste Zink ist, wie nun leicht einzusehen, der positive Pol. Gegenwärtig gebraucht man die Bechersäule in der beschriebenen Gestalt fast nur noch zur Demonstration in Vorlesungen.

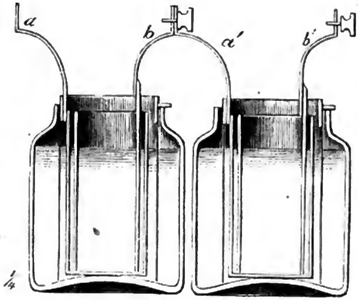
Fig. 450.



Die Fig. 451 giebt den Durchschnitt von zwei Elementen einer elektrischen Kette in der Form, wie dieselbe jetzt sehr häufig gebraucht wird und auch zur praktischen Benutzung sich vorzugsweise empfiehlt.

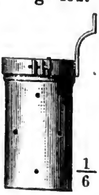
Jedes einzelne Element besteht aus einem Glasbecher, der eine gesättigte, mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kupfervitriol, oder von der gewöhnlichen concentrirten Salpetersäure des Handels, oder nach Befinden auch eine andere Flüssigkeit enthält. In die Kupferlösung taucht ein Kupferblech, in die Salpetersäure ein Platinblech, in beiden Fällen cylindrisch umgebogen, so dass es eine poröse Thonzelle umschliesst, welche in der Mitte des Bechers eingesenkt ist. Diese Zelle ist mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, in welche amalgamirtes Zink, meist auch in Form eines hohlen aufgeschlitzten Cylinders, eintaucht *). Ein an dem Zink angelötheter Kupferstreifen *b* wird mit einem ähnlichen von dem Kupfercylinder des zweiten Elementes hervorstehenden Streifen *a'* verbunden, und so der Uebergang von einem Gliede der Kette zum anderen vermittelt.

Fig. 451.



Die Platinkette ist bedeutend wirksamer als die Kupferkette. Mit Umgehung des theuren Platins kann man indessen denselben Vortheil mittelst eines hohlen Kohlencylinders, wie Fig. 452 gestaltet, erzielen. Derartige Cylinder erhält man aus einem fein gepulverten Gemenge von völlig ausgeglühten Coaks mit möglichst backenden Steinkohlen, die in Formen von Eisenblech bei mässigem Kohlenfeuer zusammengeschmolzen und geglüht werden. Die so erhaltene sehr poröse Masse wird mit concentrirter Zuckerlösung getränkt, getrocknet und bis zum starken Weissglühen erhitzt, wodurch sie eine grosse Festigkeit und elektrische Leitfähigkeit gewinnt. Die genauere cylindrische Form ertheilt man ihr auf der Drehbank. Der obere Rand des Kohlencylinders, so weit derselbe über das Glas hervorragt (etwa 1 Zoll hoch), wird in Wachs getränkt, wodurch, ohne die Leitfähigkeit bemerkbar zu schwächen, das Eindringen der Salpetersäure bis an diesen Theil der Kohle gehindert wird. Der obere Rand des Kohlencylinders muss deshalb trocken und frei von Säure

Fig. 452.



*) Um das Zink oberflächlich zu amalgamiren, wird es in ein Becherglas getaucht, das mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist und am Boden etwas Quecksilber enthält. Letzteres hängt sich leicht an und wird dann mit einer Bürste oder mit Wollenzeug über die ganze Zinkoberfläche ausgebreitet. Nach dem Gebrauche muss der Zinkcylinder jedesmal gewaschen und noch feucht abgerieben werden, bis der Metallglanz an allen Stellen hervortritt. Gelingt dieses nicht, so fehlt es an Quecksilber und man muss von Neuem amalgamiren. Mit dieser Vorsicht lässt sich ein Zinkcylinder sehr lange in brauchbarem Zustande erhalten.

sein, weil er während des Gebrauches von einem Kupferringe umschlossen wird, den man durch Anziehen der in der Figur sichtbaren Schraube so weit gegen die Kohlenfläche presst, als nöthig ist, um der Elektricität eine genügende Anzahl Uebergangspunkte zu bieten. Beim Auseinandernehmen der Säule müssen die Ringe stets abgenommen und gereinigt werden. Die Kohlencylinder können in luftdicht geschlossenen Räumen ohne Nachtheil beliebig lange in der Salpetersäure bleiben.

In Räumen, wo der Geruch der Salpetersäure belästigend oder schädlich wirkt, kann man dieselbe, unbeschadet der Wirksamkeit der Kette, durch eine concentrirte Lösung von saurem chromsauren Kali, vermischt mit $^1/_6$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure, ersetzen. Die Chromsäure-Kohlenkette nutzt sich jedoch weit rascher ab als die Salpetersäure-Kohlenkette und dient deshalb gewöhnlich nur zu einmaligem Gebrauche. Auch wird es nöthig, die Kohlencylinder nach dem Gebrauche jedesmal auszuwaschen, um das Ansetzen von Chromalaun zu verhindern.

Die beschriebenen elektrischen Ketten, wenn sie nicht zu stark angestrengt werden, liefern während mehrerer Stunden Ströme von grosser Unveränderlichkeit. Man nennt sie deshalb **beständige (constante) elektrische Ketten.** Die beständige Zink-Kupfer-Kette führt auch den Namen **Daniell'sche Kette.** Die Zink-Platin-Kette wird **Grove'sche**, die Zink-Kohlen-Kette **Bunsen'sche Kette** genannt.

Magnetische Wirkungen der geschlossenen elektrischen Kette; Elektromagnetismus.

Die geschlossene elektrische Kette, oder vielmehr der in Folge ihrer Schliessung herbeigeführte elektrische Bewegungszustand, den wir mit dem Namen des **elektrischen Stromes** bezeichnet haben, äussert an allen Punkten seines Umfanges eine magnetische Kraft, die mit dem Oeffnen der Kette sogleich wieder verschwindet.

Man bringe einen geraden Metalldraht von etwa 3 Fuss Länge in die Nähe, z. B. unter eine ruhende, übrigens leicht bewegliche, in horizontaler Ebene schwingende Magnetnadel, richte denselben ungefähr gleichlaufend mit ihrer magnetischen Axe, und leite den Strom eines Kupfer-Zink- oder Kohlen-Zink-Elementes der vorher beschriebenen Art durch diesen Draht. Die Nadel wird sogleich abgelenkt und kehrt erst nach Unterbrechung des Stromes in ihre Ruhelage zurück. Jede Stelle des Drahtes bewirkt in gleicher Weise diese Erscheinung. Auch ist es gleichgültig, aus welchem Metalle der Draht gebildet worden. Ueberhaupt zeigen alle Leiter, sogar Flüssigkeiten, wenn man sie als Bestandtheile des Schliessungsbogens einer elektrischen Kette benutzt, eine ähnliche Wirkung. Befindet sich z. B. unter der Magnetnadel ein länglicher Trog von Glas oder Holz, mit verdünnter Schwefelsäure ge-

füllt, und lässt man durch diese mittelst eingetauchter Zinkplatten den Strom geben, so wird die Nadel gerade so wie vorher durch den Draht abgelenkt.

Wenn die Bewegungsrichtung der positiven Elektricität in dem der Magnetaxe der Nadel, oder was, dasselbe ausdrückt, dem magnetischen Meridian parallel gestellten Schliessungsleiter der Kette, vom magnetischen Süden nach dem magnetischen Norden geht, so wendet die über dem Leiter schwingende Nadel ihren Nordpol östlich. Hat der Strom die umgekehrte Richtung, so wird der Nordpol der Nadel westlich getrieben.

Da die elektrische Ausgleichung in der geschlossenen Kette aus dem Uebertritt beider Elektricitäten zueinander besteht, so hat man eigentlich auch zwei einander entgegengesetzte Ströme zu unterscheiden. Da man indessen über die Richtung der einen dieser Bewegungen nicht in Ungewissheit sein kann, wenn die der anderen bekannt ist, so hat man, um Kürze mit Klarheit des Ausdruckes zu verbinden, die Uebereinkunft getroffen, unter Richtung des elektrischen Stromes ausschliesslich nur die Bewegungsrichtung der positiven Elektricität, d. h. die Richtung vom positiven Pol durch den Schliessungsbogen zum negativen Pol zu verstehen.

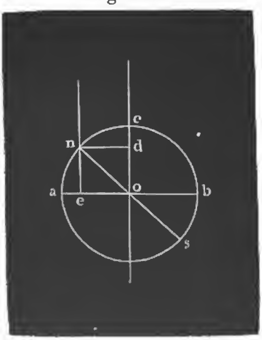
Wenn man den Draht, durch welchen der elektrische Strom geht, zurückbiegt, so dass beide Schenkel des Leiters möglichst nahe, doch ohne sich zu berühren, nebeneinander herlaufen, so verschwindet die Einwirkung auf die Magnetnadel, ungeachtet jeder Schenkel für sich, und von demselben Strom durchlaufen, eine sehr starke Wirkung in dem vorher bezeichneten Sinne hervorbringen kann. Hieraus folgt zunächst, dass die beiden in gerader Linie hin und wieder zurück gehenden Stromtheile in ihrer Wirksamkeit nach Aussen einander aufheben. Ferner erkennt man, dass gleich lange Abschnitte des Stromleiters, wenn sie sich in gleicher Beziehung zur Magnetnadel befinden, auch genau gleiche Wirkungen auf dieselbe hervorbringen müssen. — Der zurückgebogene Schenkel des Stromleiters, um die Wirksamkeit des anderen zernichten zu können, braucht nicht von derselben Beschaffenheit zu sein, man kann einen dickeren oder dünneren Draht, denselben oder einen anderen Stoff, selbst einen flüssigen Leiter und überhaupt jeden Theil der geschlossenen Kette dazu wählen. Die magnetische Kraft, welche der Strom erzeugt, besitzt also nicht nur in jedem Querschnitte der geschlossenen Kette gleichzeitig eine genau gleiche Stärke, sondern sie ist auch gänzlich unabhängig von der Natur des Stoffes, welchen er durchdringt.

Wenn ein langer, gerader Draht genau winkelrecht gegen die Ebene des magnetischen Meridians (also horizontal und in der Richtung vom magnetischen Osten gegen den magnetischen Westen) gestellt wird, und der Strom denselben von Osten nach Westen durcheilt, so wird die darüber schwebende Nadel nicht abgelenkt, wohl aber beschleunigt sich

ihre Schwingungszeit. Bei umgekehrter Stromesrichtung verzögert sich die Schwingungszeit, und zwar bei zunehmender Stromstärke bis zur vollständigen Ueberwindung des Einflusses des Erdmagnetismus. Die Nadel dreht sich in diesem Falle herum. Aus diesem Verhalten folgt, dass die magnetische Kraft, welche der Draht gegen die Pole der Nadel äussert, seine Längenrichtung winkelrecht durchkreuzt. Eine Nadel, die magnetisch und doch zugleich unabhängig von dem Erdmagnetismus ist, eine astatische Nadel, muss daher bei jeder Lage eines geradelinigen Stromleiters winkelrecht gegen dessen Längenrichtung gestellt werden. Diese Folgerung wird in der That durch den Versuch bestätigt.

Jede magnetische Kraft, gegen die Pole einer Magnetnadel gerichtet, wirkt auf dieselbe mit einer Stärke, für welche man einen vergleichbaren Ausdruck gewinnt, indem man diese Kraft mit dem magnetischen Momente der Nadel multiplicirt. Der entsprechende Ausdruck für den Erdmagnetismus ist Tm, wenn T die Intensität der erdmagnetischen Kraft an einem Orte und m das magnetische Moment der Nadel vorstellt. Tm bedeutet, wie schon früher (S. 462) gezeigt wurde, das Drehungsmoment der Nadel, oder diejenige Kraft, welche die Nadel zu richten strebt, wenn ihre magnetische Axe die Richtung des Erdmagnetismus winkelrecht durchschneidet. Es sei o (Fig. 453) der Drehungspunkt einer Magnetnadel, n ihr Nordpol, s ihr Südpol, also ns ihre Scheidungsweite; oc oder ne die Richtung des Erdmagnetismus. Die richtende Kraft des letzteren erhält nur dann ihren reellen Werth Tm, wenn die Nadel die Stellung aob einnimmt, denn in jeder anderen Stellung nos vermindert sich der Halbkreis, an dem der Erdmagnetismus zieht, im Verhältniss der Linien eo zu ao. Dieses Verhältniss nennt man bekanntlich allgemein den Sinus des Winkels $noc = \alpha$, welchen die Richtung des Erdmagnetismus mit der Axe der Nadel bildet, und bezeichnet dasselbe mit $\sin \alpha$. In diesem Sinne kann man daher sagen: so oft eine Magnetnadel aus ihrer natürlichen Ruhelage abgelenkt worden ist, strebt der Erdmagnetismus, sie mit einer Kraft $T \,.\, m \,.\, \sin \alpha$ in dieselbe zurückzuführen. Ist die Nadel bei einem gewissen Ablenkungsbogen zur Ruhe gekommen, so hat sich die ablenkende Kraft mit dem Einflusse des Erdmagnetismus ins Gleichgewicht gesetzt, und der Ausdruck $Tm \sin \alpha$ bestimmt in diesem Falle die Grösse ihrer Wirksamkeit.

Fig. 453.



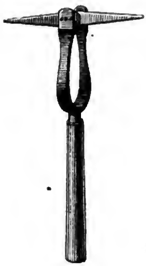
Weiter oben war gesagt worden, dass ein geradeliniger, parallel

mit dem magnetischen Meridian in der Nähe einer Magnetnadel herlaufender Strom, dieselbe aus ihrer gewöhnlichen Ruhelage abzulenken strebt. Nimmt man statt einer beliebigen frei aufgehängten Nadel eine Declinationsbussole, d. h. eine horizontal schwingende Magnetnadel, deren Schwingungsaxe mit dem Mittelpunkte eines getheilten Kreises zusammenfällt, so kann man die Grössen der erfolgenden Ablenkungen messen und hiernach die Einwirkungen, welche der Strom in verschiedenen Lagen auf die Nadel ausübt, berechnen. Man bemerkt sogleich, dass die Stärke der ablenkenden Kraft bei zunehmendem Abstande der Stromlinie von der Nadel sich mindert. Der Abstand ist jedoch nicht der einzige Factor, der hier in Betracht kommt. Angenommen, man habe dem Drahte eine solche Einrichtung gegeben, dass er, ohne seine Entfernung vom Mittelpunkte der Nadel zu ändern, um dieselbe herumgeführt werden kann, also bei voller Umdrehung die Fläche eines Cylinders beschreibt, dessen Axe mit der magnetischen Axe der Nadel während deren Ruhelage zusammenfällt. Lässt man nun bei verschiedenen Stellungen des Drahtes immer denselben Strom, und in derselben Richtung, z. B. von Süden nach Norden, durch den Draht gehen, so zeigen sich gleichwohl Veränderungen, sowohl hinsichtlich der Grösse als Richtung der Ablenkung. Die grösste Ablenkung tritt dann ein, wenn die durch die Stromlinie und den Mittelpunkt der Nadel gebildete Ebene senkrecht steht. Der Nordpol der Nadel wendet sich dabei westlich oder östlich, je nachdem der Draht über oder unter derselben hergeht. Wenn man den Draht aus seinem höchsten oder niedrigsten Stande seitwärts neigt, gleichgültig ob östlich oder westlich, so vermindert sich die Grösse der Ablenkung, ohne jedoch ihre Richtung zu ändern. Bildet die Stromlinie mit dem Mittelpunkte der Nadel eine wagerechte Ebene, so findet gar keine Ablenkung statt. Bei der geringsten Erhebung des Drahtes über die durch den Mittelpunkt der Nadel gelegten wagerechten Ebene ist die Ablenkung westlich, bei der geringsten Senkung darunter östlich.

Der Erfahrungssatz, dass die Nadel ein Maximum der Ablenkung erfährt, wenn sie senkrecht über oder unter dem Stromleiter aufgehängt ist, sowie dass sie in dem Falle, wenn die Stromlinie in der Schwingungsebene selbst liegt, gar nicht abgelenkt wird, hat zu der Voraussetzung geführt, dass die magnetische Kraft, welche der Strom gegen den einen oder anderen Pol einer Magnetnadel ausübt, auf der durch die Stromlinie und diesen Pol gelegten Ebene winkelrecht stehe. Bildet diese Ebene, die Wirkungsebene des Stromes mit der Schwingungsebene der Nadel, einen Winkel, so kann man sich die Stromkraft in zwei Seitenkräfte zerlegt denken: in eine senkrechte, welche keinen Einfluss auf die Nadel hat, und in eine wagerechte, von der allein die Ablenkung abhängig ist. Die Ablenkungen für verschiedene Lagen des Drahtes gegen die Nadel, nach dieser Voraussetzung berechnet, stimmen mit den auf experimentellem Wege gefundenen überein.

Wenn eine Magnetnadel in der Art aufgehängt wird, wie Fig. 454 andeutet, so kann man ihrer Schwingungsebene leicht eine jede beliebige Neigung gegen den Horizont ertheilen. Wird dieser Apparat an dem stromleitenden Drahte so befestigt, dass dessen Wirkungsebene und die Schwingungsebene der Nadel einander rechtwinkelig durchkreuzen, so wird die letztere in jeder Stellung um den Draht herum abgelenkt. Die Richtung der Ablenkung kann durch folgende bildliche Vorstellung immer mit Leichtigkeit vorausgesehen werden: Der Beobachter denke sich in die Richtung des Stromes versetzt, den Kopf vorwärts, die Füsse zurück, das Auge gegen die Magnetnadel gerichtet, so wird der positive Pol derselben aus seiner Ruhelage stets links abweichen.

Fig. 454.



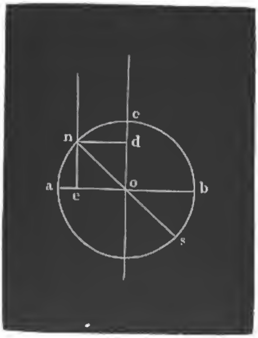
Aus der vorstehenden Beschreibung der magnetischen Wirksamkeit des elektrischen Stromes leuchtet ein, dass diese Kraft sich von der eines Stahlmagnets in höchst merkwürdiger Weise dadurch unterscheidet, dass sie gegen die Pole einer Magnetnadel im Grunde genommen weder eine Anziehung noch eine Abstossung äussert, sondern dass jeder Pol einen Druck erfährt, winkelrecht gegen die durch ihn selbst und durch die Stromlinie gelegte Ebene; in der Weise, dass der Nordpol bei freier Beweglichkeit sich links von der Ebene bewegen müsste, wenn der Südpol rechts geht. Dieser Druck findet in gleicher Weise und mit gleicher Stärke statt, bei jeder Lage der Pole um den Draht herum. Die magnetische Kraft des Stromes besteht also eigentlich in einem Bestreben: die Pole um die Stromlinie im Kreise herum zu drehen und zwar beide nach entgegengesetzten Seiten.

Bei frei beweglichen Polen kann diese Bewegung auch wirklich vor sich gehen, und darauf beruhen die bekannten elektromagnetischen Rotationserscheinungen.

Wenn die unter einem langen, geraden, dem magnetischen Meridian gleich laufenden Drahte aufgehängte Nadel der Bussole sehr kurz ist, so fallen die Wirkungsebenen beider Pole, in den verschiedensten Lagen, welche die Nadel annehmen kann, fast zusammen, und können mit einer durch den Draht, d. h. die Stromlinie und den Mittelpunkt der Nadel gehenden Ebene verwechselt werden. Winkelrecht auf dieser Ebene steht die gegen beide Pole gerichtete Kraft des Stromes. Wir wollen annehmen, der Mittelpunkt befinde sich genau im Lothe unter der Stromlinie, so wird die Nadel durch die volle Kraft (Q) des Stromes abgelenkt. Befindet sich der Aufhängepunkt seitwärts von dem Drahte, östlich oder westlich, so ist es nur die horizontale Seitenkraft von Q, welche auf die Bewegung der Nadel einen Einfluss äussern kann. In allen Fällen wird

bei einem gewissen Ablenkungsbogen die Stromkraft sich mit derjenigen des Erdmagnetismus ins Gleichgewicht setzen.

Fig. 455.



Es sei $\alpha = noc$ (Fig. 455) dieser Bogen und $ns = 2l$ die Scheidungsweite der Nadel, so wirkt, wie weiter oben erläutert wurde, die erdmagnetische Kraft am Hebelsarme $eo = nd = l \sin\alpha$; der Stromkraft, die parallel mit nd thätig ist, muss folglich der Hebelsarm $do = ne$ zugehören. Man nennt bekanntlich do den Cosinus des Winkels noc und hat dafür die Bezeichnung $\cos\alpha$. Für die Bedingung des Gleichgewichtes zwischen beiden Kräften darf man daher setzen: $Q\, l \cos\alpha = T\, l \sin\alpha$, woraus folgt: $Q = T \frac{\sin\alpha}{\cos\alpha} = T \tang\alpha$, da der Quotient des Sinus durch den Cosinus mit dem Namen Tangente bezeichnet wird und auch als besondere Zahl in den trigonometrischen Tafeln aufgesucht werden kann. Für irgend einen anderen Ablenkungswinkel α' würde man ebenso finden: die zugehörige Stromkraft $Q' = T \tang\alpha'$.

Wenn man verschiedene elektrische Ströme nach einander durch einen gerade gestreckten langen Draht sendet, der parallel mit dem magnetischen Meridian an einer sehr kurzen Magnetnadel vorübergeht, so verhalten sich die magnetischen Kräfte dieser Ströme wie die Tangenten der durch sie bewirkten Ablenkungsbögen.

Streng genommen gilt dieser Satz nur für Magnetnadeln von verschwindend geringer Länge. Erfahrungsmässig erhält man aber eine befriedigende Uebereinstimmung mit dem Ausdrucke desselben in allen Fällen, wo der kürzeste Abstand der Nadel von der Stromlinie das Vier- bis Fünffache ihrer halben Länge beträgt.

Angenommen, die Nadel sei senkrecht über oder unter dem Drahte aufgehängt, und man lasse, ohne den elektrischen Strom zu ändern, den kürzesten Abstand der Stromlinie von der Nadel zunehmen, so vermindert sich ihre Abweichung aus der Ruhelage und man findet, dass die Tangenten der Ablenkungsbögen, folglich die ablenkenden Kräfte selbst, sich verhalten, umgekehrt wie die senkrechten oder kürzesten Entfernungen des Mittelpunktes der Nadel vom Drahte.

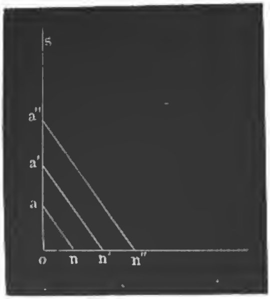
Bezeichnet man mit Q die magnetische Kraft des Stromes für den kürzesten Abstand Eins der Stromlinie vom Mittelpunkte der kleinen Nadel, ferner mit R den wirklich gewählten kürzesten Abstand,

so ist die ablenkende Kraft unter den angenommenen Bedingungen

$$T \tan g\, \alpha = \frac{Q}{R}.$$

Man denke sich unter *os* (Fig. 456) einen geradelinigen Draht von unbegrenzter Länge, durch welchen der Strom geht; es seien n, n' und n'' drei verschiedene Stellungen der Nadel, on, on' und on'' die entsprechenden senkrechten Abstände von der Stromlinie; endlich seien die Linien na, $n'a'$ und $n''a''$ miteinander gleich laufend, so ist $on : oa$ wie $on' : oa'$ oder wie $on'' : oa''$. Diejenigen Theile des Drahtes, welche aus gleicher Richtung auf die Magnetpole einwirken, vermehren sich, wie man sieht, in demselben Verhältnisse, als die Entfernung der kleinen Nadel von dem Drahte sich vergrössert. Wäre z. B. $on' = 2 \,.\, on$, so wirken aus der Gegend von o und a' auf den Punkt n je aus doppelter Entfernung zweimal so viel Elemente der ablenkenden Kraft, als aus der Gegend von o und a auf den Punkt n. Angenommen, die Wirkung eines jeden Elementes dieser Kraft auf einen Magnetpol verhalte sich, umgekehrt wie das Quadrat des Abstandes des einen dieser Punkte vom anderen, so würde folgen müssen, dass aus einem doppelten Abstande die doppelte Anzahl der aus gleicher Richtung einwirkenden Elemente dennoch nur die Hälfte des Effectes hervorbringen könnte, dass aus dem dreifachen Abstande nur ein Drittel des Effectes zu Stande käme u. s. w., ganz so wie sich aus der Erfahrung wirklich ergiebt. Der zuletzt ausgesprochene Erfahrungssatz enthält also den Beweis, dass die Grösse der Wirkung, welche ein beliebiges Element der elektro-magnetischen Kraft auf den einen oder anderen Pol einer Magnetnadel erzeugt (immer gleiche Richtung der Einwirkung vorausgesetzt) im umgekehrten Verhältnisse zum Quadrate der Entfernung des Elementes von dem Pole steht.

Fig. 456.



Der Begriff des elektrischen Stromes als einer in allen Punkten der geschlossenen Kette zu gleicher Zeit vor sich gehenden Ausgleichung beider elektrischer Zustände, ist unzertrennlich von der Annahme, dass gleiche Mengen beider elektrischer Flüssigkeiten gleichzeitig einen jeden Querschnitt des leitenden Kreises durchströmen. Da nun gleich lange Abschnitte einer elektrischen Kette, ganz unabhängig von der Beschaffenheit des Stoffes, gleichzeitig stets gleiche magnetische Kräfte besitzen, so muss man schliessen, dass die elektromagnetische Kraft zu einem gewissen Zeitpunkte sich verhält, wie die Anzahl Stromelemente, von wel-

chen sie in demselben Zeitpunkte abhängig ist, oder auch wie die Menge der circulirenden Elektricität.

Der Ausdruck $Q = T \,.\, R \tan g\, \alpha$, welcher ursprünglich nur dazu diente, unter gewissen Bedingungen die Grösse der elektromagnetischen Kraft einer geschlossenen Kette zu bezeichnen, kann demnach auch benutzt werden, um das Verhältniss der Stromstärken, d. h. der circulirenden Elektricitätsmengen zu bestimmen.

Galvanometer. — Jede Vorrichtung, welche gebraucht werden kann, die Gegenwart eines elektrischen Stromes aus seiner Einwirkung auf die Magnetnadel, entweder bloss zu erkennen, oder auch seine Stärke zu messen, wird Galvanometer genannt. Ein gerader Kupferdraht, der, gleichlaufend mit der Längenaxe einer Magnetnadel, in ihrer Nähe vorübergeht, ist die einfachste Form eines solchen Apparates, wird aber wegen geringer Empfindlichkeit nur in wenigen Fällen Anwendung finden können. Die magnetische Wirksamkeit des Stromes lässt sich bedeutend verstärken, wenn man den Leitungsdraht um die Nadel, immer parallel mit der Ebene ihres Meridians einmal oder auch in mehreren Windungen herumbiegt. Es ist einleuchtend, dass alle in einer Windung gleichzeitig befindlichen Stromelemente auf einen innerhalb des Ringes befindlichen Magnetpol in gleichem Sinne wirken, und dass sie sich folglich zu einer verstärkten Kraft zusammensetzen, wodurch der Pol senkrecht gegen die Ebene des Ringes bewegt wird. Da ferner eine jede Windung für sich genommen und in gleiche Lage zur Nadel gebracht, eine gleiche Wirkung auf dieselbe äussern muss, so folgt, dass die ablenkende Kraft eines Stromes von gleichbleibender Stärke zunimmt mit der Zahl der Drahtwindungen, welche die Nadel umgeben. Ein Galvanometer, dessen Nadel mit einer mehr oder weniger grossen Anzahl Drahtwindungen umgeben ist, führt den Namen Multiplicator oder elektromagnetischer Multiplicator. Die Grösse der ablenkenden Kraft ist übrigens nicht genau ein Vielfaches der Anzahl Windungen, weil sie sich nicht alle in gleichem Abstande von der Nadel befinden können. Man verwendet dazu gewöhnlich Kupferdraht, der mit Seide umsponnen und dann gefirnisst wird, um die Windungen bei genügender Isolirung möglichst nahe aneinanderrücken zu können. Nur die beiden Drahtenden sind frei; sie werden entweder unmittelbar oder durch Vermittelung anderer Leiter mit den Polen der Kette in Verbindung gesetzt. Die Anzahl der Windungen, die Dicke des Drahtes, welche erfordert werden, um eine Empfindlichkeit von gewünschter Grösse zu erreichen, hängt ganz von der Beschaffenheit des übrigen Theiles der Kette ab. Ein einziges Galvanometer ist daher unzureichend zur Befriedigung aller Bedürfnisse.

Sollen Ströme von bedeutender Stärke, so wie man sie in chemischen Laboratorien in der Mehrzahl der Fälle gebraucht, gemessen werden, so genügt eine einzige Windung von dickem Kupferdraht, oder ein

Fig. 457.

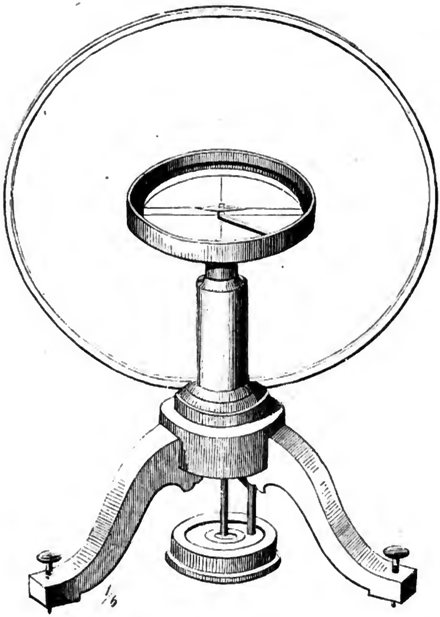
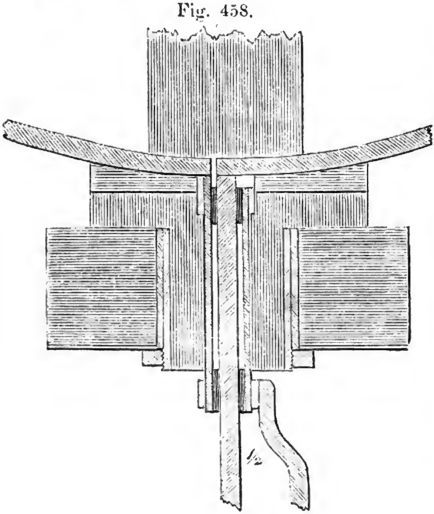


Fig. 458.



Kupferstreifen, um den Mittelpunkt der Nadel kreisförmig herumgebogen. In Fig. 457 ist ein solches Galvanometer in $^1/_6$ der natürlichen Grösse abgebildet. Die Zuleitung zu dem Ringe, durch welchen der Strom gehen soll, geschieht durch einen langen, dicken kupfernen Stiel, die Ableitung durch eine kupferne Röhre (siehe die Durchschnittszeichnung Fig. 458), welche den Stiel umgiebt, ohne ihn zu berühren. Beide, das zuleitende und ableitende Ende, tauchen in Quecksilbernäpfe, unterhalb des Ringes so aufgestellt, dass sich derselbe um eine verticale, durch seinen Mittelpunkt gehende Axe frei drehen lässt. Die Spitze, auf welcher die Nadel ruht, ist entweder im Mittelpunkte selbst, oder doch nahe dabei in der Axe des Ringes angebracht. Dem Uebelstande, dass die auf einer Spitze schwebende Magnetnadel stets etwas träge schwingt, kann man dadurch abhelfen, dass man sie zugleich an einem Coconfaden aufhängt, der nur so weit angespannt wird, dass er den grössten Theil des Gewichtes der Nadel übernimmt, ohne sie gleich-

wohl von der Spitze abzuheben. Die hierzu nöthige, übrigens leicht zu ersinnende Vorrichtung ist in der Zeichnung weggelassen. Damit sich bei der Kleinheit der Nadel die Ablenkungsbögen dennoch mit genügender Schärfe beobachten lassen, pflegt man auf der Nadel einen Glasfaden zu befestigen, dessen Enden unmittelbar vor der Kreistheilung vorübergehen. Ein Spiegelstreifen, der auf der wagerechten Bodenfläche des Gehäuses der Bussole aufliegt, sichert während des Ablesens die richtige Stellung des Auges. Als Deckel der Bussole dient, wie gewöhnlich, eine Glasscheibe. Vor dem Beginne eines Versuches dreht man den Ring um seine verticale Axe, bis die Nadel auf dem Nullpunkte des Theilkreises einspielt. Die Verbindung des Instrumentes mit der elektrischen Kette geschieht durch zwei Zuleitungsdrähte, deren Querschnitt eben so gross ist, wie derjenige des Ringes. Sie sind mit Seidenband umwickelt und werden auf wenigstens 1 Meter Länge dicht nebeneinander fortgeführt, damit ihre Wirkungen auf die Nadel sich wechselseitig aufheben.

So oft Elektricität durch den Ring strömt, sammeln sich die magnetischen Kräfte aller Stromtheile, welche er enthält, zu einem Drucke gegen die Pole der Nadel, der auf der Ringebene senkrecht steht und dessen Grösse der Summe im Kreise circulirender elektrischer Theile proportional ist. Ist die Nadel von sehr geringer Ausdehnung, beträgt ihre Länge höchstens ein Fünftel vom Durchmesser des Ringes, so bleibt die Resultirende der magnetischdn Kräfte des Ringes bei den verschiedenen Stellungen der um den Mittelpunkt schwingenden Nadel, sowohl der Richtung als Grösse nach fast unveränderlich. Wir haben dann denselben Fall wie bei dem geraden Drahte, d. h. die ablenkende Kraft verhält sich wie die Tangente des Ablenkungsbogens. Daher der Name T a n g e n t e n b u s s o l e, womit diese Art von Galvanometer bezeichnet wird.

Die Empfindlichkeit der Tangentenbussole als Anzeiger galvanischer Ströme wächst im umgekehrten Verhältnisse mit dem Halbmesser des Ringes. Der Grund ist leicht einzusehen; er beruht darauf, weil die Wirkung eines jeden einzelnen Ringelementes sich in demselben Verhältnisse vermindert, wie das Quadrat des Halbmessers zunimmt, die Anzahl wirksamer Elemente aber im geraden Verhältnisse zur Grösse des Halbmessers steht. Die Gesammtwirkung muss folglich im einfachen, jedoch umgekehrten Verhältnisse zur Grösse des Halbmessers stehen.

Mit Hülfe der Formel $Q = T \, . \, R \, . \, tang\, \alpha$ sind also die Angaben verschiedener Tangentenbussolen mit einfachem Ringe untereinander vergleichbar, vorausgesetzt nur, dass die verschiedenen Instrumente mit gleicher Genauigkeit ausgeführt worden waren und auch die Nadeln im richtigen Verhältnisse zur Grösse der Ringe standen. Letzteres ist übrigens immer ohne Schwierigkeit zu erreichen; denn da die Ablenkungen nach den veränderten Stellungen eines Zeigers von beliebiger Länge (des Glasfadens) beurtheilt werden, der mit der Nadel zugleich schwingt, so lassen sich mit dieser vergleichbare Messungen ausführen, auch wenn ihre wirkliche Länge nur 1 oder 2 Linien betragen sollte.

Die Schwierigkeit einer genauen Einstellung des Ringes in den Meridian der Nadel wächst, wenn dieselbe sehr kurz ist. Der Fehler, der hieraus entstehen könnte, wird umgangen, wenn man die Ablenkung östlich und westlich bestimmt und aus beiden Beobachtungen das Mittel nimmt.

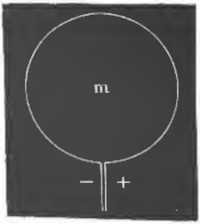
Wenn die kleine Nadel nicht genau im Mittelpunkte des Ringes, aber doch in der Nähe desselben schwingt, so vermindert sich, in demselben Verhältnisse als in dieser Beziehung gefehlt ist, die Vergleichbarkeit mit anderen ähnlichen Instrumenten. Das Galvanometer hört aber darum nicht auf, als Tangentenbussole brauchbar zu sein.

Hängt die Nadel zwar ausserhalb des Ringes, jedoch in einem Punkte seiner Axe, d. h. derjenigen Linie, welche die Ringebene in ihrem Mittelpunkte senkrecht durchschneidet, so kommt von der magnetischen Kraft des Kreisstromes nur diejenige Seitenkraft in Betracht, deren Richtung der Axe gleichlaufend ist. Da indessen diese Seitenkraft bei den verschiedenen Stellungen einer kleinen Nadel eben so unveränderlich bleibt, wie in dem vorher betrachteten Falle die ganze magnetische Kraft des Ringes, so erkennt man, dass ein Kreisstrom, der östlich oder westlich von der Nadel circulirt, doch so, dass ihr Aufhängepunkt in der Ringaxe oder derselben ganz nahe liegt, die Eigenschaft dieses Galvanometers, als Tangentenbussole dienen zu können, ungestört lässt.

Es ergiebt sich hieraus, dass die Tangentenbussole auch aus mehreren und selbst aus einer grossen Anzahl kreisförmiger, paralleler Ringe bestehen kann, welche neben- und übereinander liegend ein Multiplicatorgewinde bilden, in dessen cylindrischer Höhlung die kleine Nadel schwebt. Dieselbe ist am unteren Ende eines verticalen Drahtstückes befestigt und wird durch eine Lücke, welche eigens zu diesem Zwecke in der Mitte der Drahtrolle offen bleiben muss, eingelassen. Am oberen Ende des Drahtstückes, welches sie trägt, ist ein horizontaler Zeiger angebracht, dessen Spitze an dem, ebenfalls über dem Gewinde befindlichen Theilkreise vorübergeht, und so die Grösse der Ablenkungen erkennen lässt. Nadel sammt Zeiger hängen an einem Coconfaden.

Wenn es sich nicht sowohl um exacte Messungen als vielmehr darum handelt, gewisse Stromstärken wiederzufinden und wenigstens annähe-

Fig. 459.



rungsweise untereinander zu vergleichen, so lässt sich eine zu solchen Zwecken ausreichende Tangentenbussole mit sehr einfachen Mitteln herstellen. Ein kreisförmig gebogener Kupferdraht (Fig. 459), wird an einem geeigneten Stative befestigt, das zugleich als Träger einer Stahlspitze dient, um welche als Stützpunkt die kleine Magnetnadel über einem getheilten Kreise schwingt. Letzterer kann auf einer steifen Papierscheibe aufgetragen sein. Die Verbindung der elektrischen Kette mit

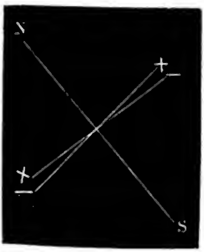
den Enden des gebogenen Drahtes geschieht durch zwei lange Drahtstücke, welche, durch Seide isolirt, möglichst nahe nebeneinander her laufen.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers wird ungemein erhöht, wenn man anstatt einer Magnetnadel ein System von zwei Nadeln (Fig. 460) anwendet, welche mit entgegengesetzt gerichteten Polen parallel übereinander stehen. Die eine schwingt zwischen den Windungen, die andere darüber, so dass der Strom auf beide in gleichem Sinne wirken muss. Eine noch erheblichere Ursache der Empfindlichkeit beruht aber darauf, dass eine solche Doppelnadel unter dem Einflusse des Erdmagnetismus allein, eine um so geringere Richtkraft besitzt, je geringer die Differenz der magnetischen Kräfte beider Nadeln und je genauer gleichlaufend ihre magnetischen Axen gestellt sind. Da dieser letzteren Bedingung meistens nur annähernd genügt wird, da also beide Axen sich gewöhnlich in einem spitzen Winkel durchkreuzen, so nehmen die Nadeln, sobald sie ungefähr gleich stark magnetisirt, d. h. so astatisch wie möglich sind, eine Stellung nahezu winkelrecht gegen den magnetischen Meridian (s. Fig. 461).

Fig. 460.



Fig. 461.



Das Galvanometer mit astatischer oder Doppelnadel kann ein äusserst empfindlicher Anzeiger elektrischer Ströme sein. Die Stärken dieser Ströme entsprechen aber begreiflicher Weise nicht mehr den Tangenten der Ablenkungsbogen. Fasst man nur den Gesichtspunkt der Empfindlichkeit ins Auge, so erscheint es daher vortheilhaft, die Cylinderform der Multiplicatorrolle zu verlassen und dem Rahmen, um welchen der Draht gewickelt wird, die Gestalt eines länglichen Rechteckes zu geben, dessen innere Höhlung eben nur die erforderlichen Dimensionen besitzt, um den Bewegungen einer verhältnissmässig langen und starken Magnetnadel einen hinreichenden Spielraum zu lassen. Es gelingt auf diese Weise, die Windungen der Nadel sehr nahe zu rücken und dadurch ihre magnetische Wirksamkeit bedeutend zu steigern (siehe Fig. 462, a. f. S.).

Die besseren Instrumente der Art pflegt man mit einer Schraube ohne Ende zu versehen, durch welche Multiplicatorgewinde sammt Theilkreis um eine senkrechte Axe drehbar werden. Man ist dadurch im Stande, die Windungen der abgelenkten Nadel nachzurücken, und sie innerhalb gewisser Grenzen der Ablenkung, der magnetischen Axe der Nadel wieder parallel zu stellen. Letztere kann in diesem Falle nicht eher zur Ruhe kommen, als bis die richtende Kraft des Erdmag-

Fig. 462.

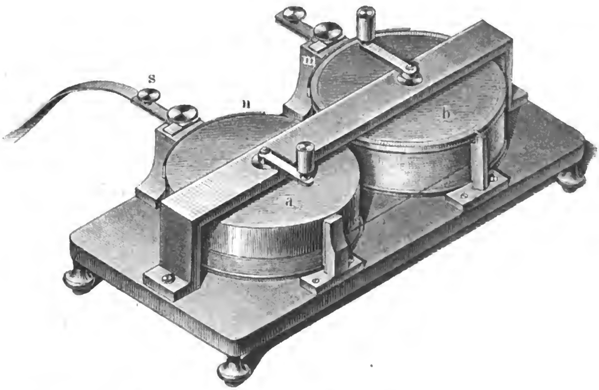


netismus, für die wir oben den Ausdruck $T' \sin \alpha$ gefunden haben, sich mit der ganzen abstossenden Kraft des Stromes ins Gleichgewicht gesetzt hat. Bei dem auf diese Weise eingerichteten oder benutzten Galvanometer giebt also der Sinus des Ablenkungswinkels das relative Maass der elektromagnetischen Kraft, und mithin auch der circulirenden Elektricitätsmenge. Daher der Name Sinusbussole.

Stromregulator (Stromsteller, Rheostat, Voltagometer). — Man bemerkt häufig, dass die Anzeigen des Galvanometers selbst dann nicht ganz unveränderlich bleiben, wenn der elektrische Strom, der auf die Nadel einwirkt, einer beständigen Kette entspringt. Mit Hülfe des Stromregulators lassen sich diese Unregelmässigkeiten ausgleichen, und es gelingt, einen lange Zeit anhaltenden Strom von vollkommener Beständigkeit zu schaffen. Die Möglichkeit einer Regulirung der Stromstärke beruht auf dem Erfahrungssatze, dass dieselbe durch jede Veränderung in der Beschaffenheit des leitenden Kreises verändert wird. Schaltet man neue Leiter ein, durch welche der Strom gehen muss, so vermindert sich seine Stärke; sie vermehrt sich dagegen, wenn der Schliessungsbogen verkürzt wird. Diese Aenderungen lassen sich auf verschiedenen Wegen erreichen. Die Fig. 463 giebt die Ansicht eines, hauptsächlich für die Feststellung starker Ströme und für den Gebrauch im chemischen Laboratorium berechneten Instrumentes. Zwei Rollen von festem Holze sind auf einem Holzgestelle um verticale Axen drehbar. In die Cylinderfläche der einen (b) sind Schraubenwindungen eingeschnitten, bestimmt, einen

Metalldraht, am besten Neusilberdraht, aufzunehmen, dessen eines Ende mit einem Messingring, welcher den oberen Rand der Rolle umgiebt,

Fig. 463.



zusammenhängt. Das andere Ende dieses Drahtes ist am unteren Rande der zweiten Rolle (*a*) befestigt, deren ganze Cylinderfläche mit glattem Messingblech bekleidet ist. Bei *m* und *n* befinden sich federnde Kupferstreifen, welche, gegen den oberen Rand der Rollen drückend, den Zutritt des Stromes zu dem Drahte und auch wieder die Ableitung aus demselben vermitteln. Man sieht nun leicht, dass der Strom in dem Drahte einen um so grösseren Weg zurückzulegen hat, je mehr davon die Schraubenwindungen ausfüllt und ein je geringerer Theil um die Messinghülle der Rolle *a* gewickelt ist. Schliesst man den Regulator und zugleich ein Galvanometer in den Kreislauf einer elektrischen Kette, so hat man es daher ganz in seiner Gewalt, die Ablenkung der Nadel nach Belieben zu vergrössern oder zu verringeren, je nachdem man einen Theil des Regulatordrahtes von der Rolle *b* abwickelt oder eine neue Menge aufwindet.

Zur Erweiterung des Gebrauchs des Regulators dienen die sogenannten Widerstandsrollen; Rollen, gebildet aus Draht, der zum Zwecke der Isolirung mit Seide übersponnen und überfirnisst ist. Die Windungen sind in verschiedenen Lagen übereinander gewickelt; von jeder Lage oder von je mehreren Lagen zusammen tritt aber ein Ausläufer hervor, um den Draht nach Erforderniss in Stücken von verschiedener Länge benutzen zu können.

Kraft und Widerstand der elektrischen Kette. — In der geschlossenen Kette kommen drei Grössen vor, welche in wechselseitiger Abhängigkeit stehen: die elektromotorische Kraft, der Leitungswiderstand und die Menge in Bewegung gesetzter Elektricität. Bezeichnet man diese drei Grössen mit K, R und Q, so giebt die Gleichung

$$Q = \frac{K}{R}$$

die Art ihrer Beziehung zueinander. Dieser durch seine Einfachheit merkwürdige Ausdruck, welcher aussagt, dass die Stromstärke, d. h. die Menge der während gleicher Zeitabschnitte in Bewegung gesetzten Elektricität, sich verhält wie der Quotient der Kraft durch den Widerstand, heisst das Ohm'sche Gesetz. Die Richtigkeit desselben lässt sich auf folgende Weise darthun.

Eine beständige Kette, z. B. ein beständiges Zink-Kohlen-Element werde durch die Tangentenbussole und den Stromregulator geschlossen. Man beobachte die Ablenkung und suche deren Tangente. Indem man mehr Regulatordraht zufügt, vermindert sich die Stromstärke; sie wird, nachdem eine gewisse Länge l hinzugekommen ist, auf die Hälfte heruntergegangen sein, d. h. man wird jetzt haben $tang\,\alpha' = \frac{tang\,\alpha}{2}$. Nach dem Ausdrucke des Ohm'schen Gesetzes wäre l gleich der Hälfte des jetzt vorhandenen, und gleich dem ganzen Werthe des früheren Widerstandes, bei dem die Ablenkung α erhalten wurde. Dies voraussetzend, erweitere man den Schliessungsbogen noch einmal durch die Länge $2l$, so dass der ganze Widerstand jetzt $4l$ betragen müsste. Die Ablenkung der Nadel wird sich auf α'' vermindern, so dass $tang\,\alpha'' = \frac{tang\,\alpha}{4}$. In ähnlicher Weise findet man, dass jede andere Länge eingeschalteten Regulatordrahtes eine verhältnissmässige Geltung in Anspruch nimmt. Die Grösse der durch eine gegebene elektrische Kette in Bewegung gesetzten Elektricität verhält sich also, ganz allgemein, verkehrt wie die Grösse des Leitungswiderstandes, letztere z. B. durch eine Anzahl Regulatorwindungen ausgedrückt.

Diejenige Länge des Regulatordrahtes, die denselben Leitungswiderstand ausübt, wie eine galvanische Kette, mit allen ihren festen und flüssigen Bestandtheilen zusammengenommen, nennt man den reducirten Leitungswiderstand dieser Kette. R bedeutet die Grösse dieses reducirten Leitungswiderstandes.

Der Leitungswiderstand im Inneren einer geschlossenen elektrischen Kette ist aus den Widerständen ihrer Bestandtheile zusammengesetzt. Alle, sowohl die festen wie flüssigen Leiter tragen dazu bei. Auch im Inneren des beständigen Elementes, aus welchem der Strom sich ergiesst, erfährt derselbe ein bestimmtes Maass des Widerstandes. Angenommen, der letztere sei gleich demjenigen einer Länge r des Regulatordrahtes. Diese einfache Kette, durch die Tangentenbussole und den Stromregulator geschlossen, bewirkte eine Ablenkung α der Magnetnadel. Wird ein zweites, ganz gleiches Element in die Kette gebracht, so ist die elektromotorische Kraft verdoppelt, zum Leitungswiderstande die Grösse r hinzugefügt worden. Entfernt man mit Hülfe des Regulators eine Drahtlänge

r aus der Kette, so ist der frühere Widerstand, seinem wirklichen Einflusse nach, genau wieder hergestellt. Die Stromstärke wird sich aber verdoppelt haben. Eben so wird man durch die dreifache Kraft bei unverändertem Widerstande die dreifache Stromstärke erzielen u. s. w. Die Menge bewegter Elektricität steht also bei unverändertem Leitungswiderstande im geraden Verhältnisse zur elektromotorischen Kraft.

In der Formel $Q = \frac{K}{R}$, deren Geltung wir nunmehr als bewiesen annehmen dürfen, wird die Stromstärke Q als Tangente eines Ablenkungsbogens der Magnetnadel gemessen, oder es ist $Q = tang\ \alpha$, und man setzt als Einheit des Stromes eine während eines bestimmten Zeitabschnittes, z. B. während einer Secunde, circulirende Elektricitätsmenge, durch welche diese Zeit hindurch die Nadel auf 45^0 abgelenkt bleibt; denn es ist bekanntlich $tang\ 45^0 = 1$. Nimmt man willkürlich als Einheit des Widerstandes die Längeneinheit oder auch eine Windung des Regulatordrahtes, so ergiebt sich die Bedeutung der Einheit der elektromotorischen Kraft, als einer elektrischen Differenz, durch welche in einem leitenden Kreise, dessen Widerstand 1 beträgt, eine Elektricitätsmenge in Umlauf kommt, fähig, die Nadel der gewählten Tangentenbussole um 45^0 abzulenken.

Aufgabe: Die elektromotorischen Kräfte k, k' u. s. w. verschiedener beständiger Ketten, sowie deren Leitungswiderstände r, r' u. s. w. sollen untereinander verglichen werden. Man verbinde jede dieser Ketten für sich mit der Tangentenbussole und sorge durch Einschluss einer hinreichenden Menge Regulatordraht (ϱ Windungen), dass eine gewisse Ablenkung α erhalten wird; dann lasse man durch vermehrten Drahtzusatz (ϱ' Windungen) die Nadel auf einen bestimmten Grad α' herabsinken. — Diese Versuche führen je zu zwei Gleichungen, von der Art wie die folgenden:

$$tang\ \alpha = \frac{k}{r + \varrho} \text{ und } tang\ \alpha' = \frac{k}{r + \varrho + \varrho'},$$

durch deren Auflösung gefunden wird:

$$r + \varrho = \frac{tang\ \alpha'}{tang\ \alpha - tang\ \alpha'}\ \varrho' \text{ und } k = \frac{tang\ \alpha'\ tang\ \alpha}{tang\ \alpha - tang\ \alpha'}\ \varrho'.$$

In r ist bei diesem Verfahren ausser dem Leitungswiderstande des betreffenden Elementes auch noch derjenige der Bussole und aller übrigen etwa vorhandenen Drahtverbindungen, mit einziger Ausnahme der Regulatorwindungen enthalten. Alle diese, bei den verschiedenen Versuchen immer in gleicher Weise vorhandenen Widerstände können ein- für allemal bestimmt werden. Sie kommen dann von r in Abzug, wenn man den Widerstand im Inneren des Elementes bezeichnen will.

Beispiel: Der Durchmesser des Ringes der Tangentenbussole betrage 4 Decimeter; die Dicke des Regulatordrahtes aus Neusilber sei 1,5 Mil-

limeter, eine Regulatorwindung gleich $^3/_4$ Meter. Ferner sei der Durchmesser des Kohlencylinders eines Zink-Kohlen-Elementes 6 Centimeter, die Höhe des eingetauchten Theiles etwa 10 Centimeter. Um mit dieser einfachen Kette eine Ablenkung von 30° zu bewirken, mussten 4,30 Regulatorwindungen in den Schliessungsbogen eingeschaltet werden. Durch weiteren Zusatz von 3,60 Windungen sank dann die Nadel auf 20° herab.

Nach diesen Erfahrungen ist:

$$r + \varrho = 6{,}14;$$
$$r = 6{,}14 - 4{,}30 = 1{,}84;$$
$$k = 3{,}546,$$

also

$$tang\, 30^0 = \frac{3{,}546}{r + 4{,}30}.$$

Ein anderes Zink-Kohlen-Element von derselben Grösse führte zu denselben Resultaten. r enthielt, wie oben bemerkt, den Widerstand eines Elementes (r'), vermehrt um den der Verbindungsdrähte (λ).

Als beide Elemente zugleich in Anwendung kamen, musste man, um wieder die Ablenkung 30° zu erhalten, 9,24 = (2 . 4,30 + 0,64) Windungen einschalten. Es war also jetzt:

$$tang\; 30^0 = \frac{2\,.\,3{,}546}{(r' + \lambda) + (r' + 0{,}64) + 2\,.\,4{,}30};$$

hieraus folgt: $\lambda = 0{,}64$ und $r' = 1{,}84 - 0{,}64 = 1{,}20$ Windungen, denn nur unter dieser Bedingung kann der Gleichung genügt werden. Die Verbindungsdrähte kommen nur einmal in der geschlossenen Kette vor; als ein Widerstand von gleicher Grösse in Form von Regulatordraht zugesetzt wurde, erhielt man für die Kette von zwei Elementen: $tang\, \alpha = \frac{2\,k}{2\,R} = \frac{k}{R}$. In ähnlicher Weise würde man für eine beliebige Anzahl Elemente, zu einer zusammengesetzten Kette verbunden, immer dieselbe Ablenkung α erhalten, wenn man mit der Kraft stets in gleichem Verhältnisse auch den Widerstand zunehmen liesse. Die Stromstärke müsste dagegen verhältnissmässig mit der Zunahme der Kraft ebenfalls zunehmen, wenn für jedes neue Element ein seinem Leitungswiderstande gleiche Drahtlänge durch Vermittelung des Regulators entfernt würde. Entfernt man z.B. aus der durch die beiden Kohlen-Zink-Elemente gebildeten Kette 1,20 Regulatorwindungen, so wird die Ablenkung 49,1° erhalten. Es ist aber

$$tang\, 49{,}1^0 = 2\,.\,tang\; 30^0 = \frac{2\,.\,k}{r + r' + (4{,}30 - 1{,}20)} = \frac{2k}{r + 4{,}30}.$$

Der Leitungswiderstand eines jeden Leiters der Elektricität ist von seiner Länge, von seinem Querschnitte und von der besonderen Beschaffenheit des Stoffes abhängig. Angenommen, in den Schliessungsbogen einer beständigen Kette werde ein Metalldraht von bekannter Länge und Dicke eingeführt. Hatte man vorher die Ablenkung der Galvanometer-

nadel gemessen, so wird man jetzt bemerken, dass sie zurückgewichen ist. Um die frühere Stellung wieder zu erhalten, muss eine gewisse Länge Regulatordraht aus dem leitenden Kreise herausgezogen werden. Der Leitungswiderstand des eingeschalteten Metalldrahtes ist auf diese Weise, auf Regulatorwindungen reducirt, oder durch den gleich grossen Widerstand einer Anzahl dieser Windungen ausgedrückt. Wiederholt man diesen Versuch mit der doppelten, dreifachen Länge u. s. w. desselben Metalldrahtes, so wird man finden, dass entsprechend auch die doppelte und dreifache Anzahl Regulatorwindungen abgewickelt werden muss. Der Leitungswiderstand der Metalldrähte, bei gleichbleibender Dicke, steht im geraden Verhältniss zu ihrer Länge.

Legt man jetzt zwei gleich lange Stücke desselben Drahtes nebeneinander, so dass der Strom zugleich durch beide gehen oder sich unter sie vertheilen muss, so zeigt sich, dass die Menge Regulatordraht, welche abgewickelt werden muss, um die Nadel auf ihren früheren Stand zu bringen, in diesem Falle nur halb so viel beträgt, als wenn nur der eine der beiden Drähte in den Kreislauf des Stromes eingeschlossen war. Dasselbe ergiebt sich, wenn anstatt der beiden Drähte nur ein einziger gleich langer Draht von doppelter Querschnittsfläche genommen wurde. In gleicher Weise findet man, dass gleich lange Drähte, bei dreifachem, vierfachem Querschnitte u. s. w. einen in demselben Verhältnisse abnehmenden Widerstand äussern.

Diese Erfahrungssätze gelten nicht bloss für Metalldrähte, sondern für feste und flüssige Leiter aller Art; so dass man ganz allgemein aussprechen darf: der Widerstand, den ein beliebiger Leiter der Elektricität dem elektrischen Strome entgegensetzt, verhält sich wie seine Länge und verkehrt wie seine Querschnittsfläche.

Wenn man nacheinander cylindrische oder prismatisch gestaltete Leiter, immer von gleicher Länge und Dicke, aber aus verschiedenen Stoffen gebildet, in eine elektrische Kette einschaltet, so entdeckt man hinsichtlich ihres reducirten Leitungswiderstandes ausserordentlich grosse Verschiedenheiten. Ein Urtheil hierüber gewährt die folgende Tabelle, in welcher der Widerstand des Silbers als Einheit genommen ist:

Silber (chemisch rein, sehr weicher Draht) .	1,000
Kupfer (chemisch rein, sehr weicher Draht) .	1,043
Kupfer des Handels	1,270
Messing	5,372
Eisen	8,427
Platin	9,590
Neusilber	12,400
Quecksilber	29,238
Schwefelsäure (1,2 bis 1,36 specif. Gewicht)	761732,000
Zinkvitriol-Lösung (38,58 Proc. des Salzes)	11019012,000
Kupfervitriol-Lösung (20,83 Proc. des Salzes)	14809320,000

Diese Zahlen gelten für die gewöhnliche Temperatur. Durch Erwärmung vermehrt sich der Leitungswiderstand der Metalle, derjenige der Säuren und Salzlösungen und überhaupt aller zusammengesetzter Körper im flüssigen Zustande nimmt ab. Der Widerstand des reinen Wassers ist nicht genau bekannt; er beträgt aber wenigstens das 170-Millionenfache von dem des Silbers. Ein geringer Zusatz eines Salzes oder einer Säure zu dem Wasser vermehrt in überraschender Weise seine Fähigkeit, die Elektricität zu leiten. Schwefelsäure und Salpetersäure bei mässiger Verdünnung sind die besten Leiter unter den Flüssigkeiten. Ihr Leitvermögen ist gleichwohl sehr gering, verglichen mit dem der Metalle. Glücklicherweise besitzen wir ein Mittel, diesen Mangel auszugleichen. Es besteht darin, diejenigen Flüssigkeiten, welche in die galvanische Kette eingehen, in möglichst kurzen und breiten Schichten zu nehmen; aus diesem Grunde stellt man die Platten der galvanischen Paare einander so nahe, als es nur immer angeht. Den Platten selbst giebt man eine beträchtliche Grösse, damit eine flüssige Schicht von möglichst grossem Querschnitt verwendet werden, also die Elektricität an vielen Punkten in die Flüssigkeit ein- und aus derselben wieder austreten kann. Um zugleich möglichst an Raum zu gewinnen, wählt man die Form concentrischer Cylinder. So gelingt es, den Widerstand der Flüssigkeiten in der elektrischen Kette auf einen beliebig kleinen Werth zu reduciren. In der That übersteigt, wie oben gezeigt wurde, der Leitungswiderstand eines beständigen Kohlen-Zink-Paares von gewöhnlicher Grösse nicht den eines Neusilberdrahtes von 1 Meter Länge bei 1,5 Millimeter Dicke. Derselbe lässt sich leicht auf die Hälfte, auf ein Drittel u. s. w. herunterbringen, indem man mehrere Paare so miteinander verbindet, dass ihre Kohlencylinder und eben so ihre Zinkcylinder in unmittelbar leitenden Zusammenhang kommen, also die verbundenen Paare gleichsam nur ein einziges Paar von vergrösserter Dimension vorstellen.

Durch zweckmässige Anordnung einer Anzahl zur Verfügung stehender galvanischer Elemente, in dieser Weise, lässt sich ihre Wirksamkeit oft sehr bedeutend begünstigen. Angenommen, der unvermeidliche Leitungswiderstand im Schliessungsbogen der Kette, auf Regulatordraht reducirt, betrage während einer gewissen Untersuchung l Windungen, und es sei a die Anzahl vorhandener Kohlen-Zink-Elemente. Man theile a in die Factoren n und m, so dass n die Zahl der elektromotorischen Glieder und m die Zahl der zu einem Gliede geordneten Elemente bedeutet.

Es lassen sich dann die Gleichungen setzen:

$$a = n \cdot m \text{ und } Q = \frac{nK}{l + \frac{n}{m} r} = \frac{nK}{l + \frac{n^2 r}{a}}.$$

Die nähere mathematische Untersuchung dieser Gleichungen lehrt,

dass die Stromstärke Q einen grössten Werth erreicht, wenn n so gewählt wird, dass $\frac{n^2 r}{a}$ gleich l ist oder doch dieser Zahl so nahe wie möglich kommt.

Es sei z. B. $l = 5$; $a = 16$; $r = 1{,}2$; $k = 3{,}546$; so ergiebt sich aus der Annahme: $5 = \frac{1{,}2}{16} n^2$, dass $n = 8{,}09$. Der dieser Zahl zunächst stehende Factor von 16 ist 8. Die 16 Elemente sollen also je 2 zu einem Gliede geordnet werden, so dass im Ganzen 8 Glieder entstehen. Man findet dann die Stromstärke $Q = tang\ 71^0$. Dies ist die grösste Wirkung, welche 16 Elemente unter den gegebenen Umständen hervorbringen können. Hätte man diese 16 Elemente in einer Reihe hintereinander aufgestellt, so würde die Nadel nur um 67^0 abgelenkt worden sein.

Feuchte Erde leitet an und für sich nicht besser als das Wasser, womit sie benetzt ist. Weil aber die Elektricität, einmal in den Boden übergetreten, sich darin fast bis ins Unbegrenzte ausbreiten kann, so kommt es, dass das Erdreich der Fortbewegung des elektrischen Fluidums einen nur unbedeutenden Widerstand entgegensetzt. Dieser Umstand kommt der elektrischen Telegraphie zu statten, weil er erlaubt, die zurückkehrende Drahtlinie zu ersparen. Man versenkt an beiden Endpunkten der Linie Kupferplatten von $^3/_4$ Quadratmeter Fläche, auf höchstens 8 Meter Tiefe in feuchte Erde; sie hängen an Kupferdrähten, die mit der Drahtlinie verbunden werden und so dem elektrischen Strome einen geschlossenen Kreis darbieten.

Auch unsere Gewitterableiter haben den Zweck, der Elektricität einen möglichst erleichterten Zutritt zu der Erde zu gestatten. Um sich zu versichern, dass sie diesem Zwecke entsprechen, senke man eine Kupferplatte in feuchte Erde, oder in fliessendes Wasser, oder in den nächsten Brunnen und verbinde dieselbe durch einen Kupferdraht mit der Auffangstange des Ableiters. In dem so gebildeten leitenden Kreise darf der Strom einer eingeschalteten galvanischen Kette keinem Widerstande begegnen, der denjenigen des Kupferdrahtes, für sich genommen, bedeutend übertrifft.

Die Grösse der eingetauchten Platten eines galvanischen Paares hat nicht den geringsten Einfluss auf die Grösse der elektromotorischen Kraft; ihr einziger Nutzen besteht in der Verminderung des Leitungswiderstandes. Ueberall, wo letzterer an und für sich sehr gross ist, wie in den Telegraphenleitungen, oder wie bei der Benutzung eines Multiplicators mit sehr langem und dünnem Drahte, kann durch Vergrösserung des Umfangs der Elemente nur wenig oder nichts gewonnen werden. Man verbinde z. B. die beiden Platten eines beständigen Kupfer-Zink-Elementes mit einer Leitung, deren reducirter Leitungswiderstand einige tausend mal so gross ist, als der des Elementes für sich, und be-

merke die bewirkte Ablenkung der Galvanometer-Nadel. Man ersetze dann den Kupfercylinder des Elementes durch ein Stück Kupferdraht, den Zinkcylinder durch einen Zinkdraht; es wird dieselbe Ablenkung wie vorher entstehen. Der Grund ist, weil der unvermeidliche Widerstand, durch den des elektrischen Paares, in welcher Form man dasselbe anwenden mochte, nur um einen kleinen Bruchtheil vermehrt werden konnte.

Die grösste Elektricitätsmenge, welche eine gegebene elektrische Kette überhaupt zu liefern vermag, wird dann in Circulation gesetzt, wenn ihre Pole in unmittelbare Verbindung treten, oder durch einen Leiter geschlossen sind, dessen Widerstand nur einen kleinen Bruchtheil von demjenigen ausmacht, der im Inneren der Kette selbst vorkommt. Je grösser dieser unvermeidliche Widerstand, um so tiefer sinkt für gleiche elektromotorische Kraft die Grenze der Ausgiebigkeit elektrischer Ketten. Viele elektromotorische Combinationen, deren Studium ein wissenschaftliches oder praktisches Interesse bietet, bleiben nur aus diesem Grunde ohne sichtbare Wirksamkeit auf die weniger empfindlichen Galvanometer. Unter wenig empfindlichen Galvanometern versteht man gewöhnlich solche, die nur aus einer geringen Anzahl grosser Multiplicatorwindungen gebildet sind. Gleichen mittleren Durchmesser der Windungen und gleiche Drahtmasse vorausgesetzt, hängt indessen die Empfindlichkeit sehr wesentlich auch von dem Leitungswiderstande der elektrischen Kette ab, in deren Schliessungsbogen das Messinstrument gebracht werden soll.

Es sei r der Leitungswiderstand einer Kette, mit Ausnahme desjenigen des Galvanometerdrahtes; k die elektromotorische Kraft, ausgedrückt als Tangente des Ablenkungsbogens der Nadel, für den Leitungswiderstand Eins, und wenn der Strom nur durch eine Windung läuft; n die Zahl der Multiplicatorwindungen; l die mittlere Länge, λ der reducirte Widerstand einer Windung; endlich f die Querschnittsfläche des Drahtes, dessen ganze Masse einen gegebenen Raum a ausfüllen mag.

Es ist nach dem Ohm'schen Gesetze:

$$tang\ \alpha = \frac{nk}{r + \frac{n\lambda}{f}} \text{ und da } nl \,.\, f = a, \text{ oder } f = \frac{a}{nl},$$

so ist auch

$$tang\ \alpha = \frac{nk}{r + \frac{n^2 \lambda l}{a}}.$$

Man findet, dass $tang\ \alpha$ für eine gegebene Kette ein Grösstes wird, wenn $r = \frac{n^2 \lambda l}{a}$. Aus dieser Gleichung kann n bestimmt werden, wenn a, λ und l als bekannte Grössen angenommen sind. Die Zahl der Windungen und folglich der Querschnitt des Drahtes müssen sich also, wenn

es sich darum handelt, eine möglichst grosse Empfindlichkeit zu erreichen, zugleich mit der Beschaffenheit des Widerstandes r ändern. Ist r eine so kleine Zahl, dass sie gegen den Widerstand des Multiplicatordrahtes unbeachtet bleiben kann, so wird

$$tang\ \alpha = \frac{k\,a}{n\,\lambda\,l}.$$

Eine Vergrösserung der Anzahl Windungen durch die Wahl eines dünnen Drahtes würde in diesem Falle schädlich sein. Wollte man aber versuchen, denselben Zweck durch Vergrösserung der Drahtmasse a zu erzielen, so würde der Vortheil nicht erreicht werden können, den hier nur Vergrösserung der Dicke des Drahtes auf Kosten seiner Länge zu bringen vermag. Darum giebt man dem Galvanometer, welches zur Prüfung der vortrefflich leitenden beständigen Ketten dienen soll, gewöhnlich nur einen einzigen dicken Ring, dessen Weite der Grösse von k einigermaassen angepasst werden muss. Ist auch k ein sehr kleiner Werth, so genügt es nicht mehr, den Durchmesser der Windungen sehr klein zu wählen, sondern man muss auch suchen, die Zahl derselben, in dem Verhältnisse, welches die Gleichung $r = \frac{n^2\,\lambda\,l}{a}$ giebt, möglichst zu vergrössern.

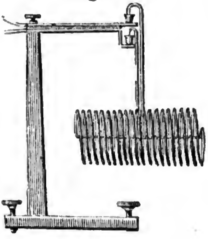
Bedeutet r einen sehr grossen Leitungswiderstand, so lässt sich mit einer einzigen oder mit wenigen Windungen, wie man nun leicht sieht, keine grosse Wirkung auf die Nadel hervorbringen. Eine grosse Empfindlichkeit ist dann nur durch einen, jedoch innerhalb der vorher bezeichneten Grenzen, möglichst langen Multiplicatordraht zu erreichen. Um den Umfang der Wirksamkeit des Multiplicators zu erweitern, pflegt man sein Gewinde aus zwei gleich dicken und gleich langen Drähten zu bilden. Diese können dann einzeln oder zusammen benutzt werden; im letzteren Falle entweder nebeneinander verbunden, als Draht von doppeltem Querschnitt und folglich halbem Widerstande, oder auch hintereinander, als Draht von doppelter Länge.

Die Reibungsmaschine während ihres Betriebs ist als eine elektrische Kette zu betrachten, die mit einem so grossen Leitungswiderstande behaftet ist, dass derjenige der grössten Multiplicatorlänge dagegen verschwindet. Der Strom der Reibungselektricität bietet daher vor dem der galvanischen Kette das Eigenthümliche, dass seine Wirkung auf die Galvanometernadel, von der Dicke des Drahtes ganz unabhängig, gleich ist der Summe der Wirkungen der Multiplicatorwindungen auf die Nadel, jede dieser Windungen so betrachtet, als wäre sie allein vom Strom durchflossen. Um die Elektricität der Maschine mit Sicherheit durch den Galvanometerdraht führen zu können, ist es übrigens nothwendig, beide Conductoren in gut leitende Verbindung mit den Enden des Drahtgewindes zu setzen.

Elektromagnetische Spirale. — Eine Spirale aus übersponnenem Kupferdraht (ein Multiplicatorgewinde), in welcher ein elektrischer Strom circulirt, verhält sich gegen Magnete, die sich in ihrer näheren oder entfernteren Umgebung befinden, ähnlich wie ein Magnetstab, und auch nach denselben Gesetzen. Die Wirkung der Erde oder eines magnetischen Stahlstabes auf eine entfernte kleine Magnetnadel kann dadurch verstärkt oder auch geschwächt und selbst ganz aufgehoben werden. Selbst jede einzelne Windung ist einem kleinen Magnete zu vergleichen, der seinen Sitz in ihrem Mittelpunkte hat, und dessen Richtung durch diejenige des Stromes bedingt ist. Angenommen, Eine Windung sei so gestellt, dass ihre Ebene diejenige des magnetischen Meridians winkelrecht durchschneidet, und der Strom gehe durch den oberen Theil dieser Windung von Westen nach Osten, so wendet der kleine Magnet, den sie vorstellt, seinen Nordpol nach Norden. In der elektromagnetischen Spirale sind die Polaritäten sämmtlicher Windungen gleich gerichtet und ihre Wirkung auf einen beliebigen, entfernten Magnetpol ist gleich der Summe der Wirkungen der einzelnen Windungen, d. h. jede so betrachtet, wie wenn sie nur allein vorhanden und von demselben Strome durchflossen wäre. Hierdurch unterscheidet sich der Spiralmagnet wesentlich von dem Stahlmagnete, dessen Elemente, in Folge ihrer wechselseitigen Einwirkung, auf verschiedenen Stellen des Stabes ungleich vertheilt sind. Da von diesem Umstande die ungleichnamige Polarität auf beiden Hälften des Stahlmagnets, sowie die Anhäufung des freien Magnetismus vorzugsweise an den Enden der Stäbe, abhängig ist, so wird es einleuchten, dass Pole in diesem Sinne am Spiralmagnete nicht vorkommen können. Es ist gleichwohl nützlich, seine positive oder nördliche und seine negative oder südliche Seite zu unterscheiden, weil man dadurch sogleich den rechten Standpunkt gewinnt, die Art seines Einflusses auf andere Magnete beurtheilen zu können.

Wenn eine magnetische Spirale (Fig. 464) leicht beweglich aufgehängt und um ihre Aufhängepunkte drehbar ist, so gehorcht sie magnetischen Einwirkungen, ähnlich wie die Magnetnadel. Unter dem Einflusse des Erdmagnetismus und bei genügender Beweglichkeit richtet sie nach einer Reihe von Schwingungen die Axe ihres cylindrischen Umfangs von Süden nach Norden, und zwar so, dass ihre positive Seite nach Norden gekehrt ist. Diese nördliche Seite des Spiralmagnetes wird dann vom Nordpole eines Stahlmagnetes abgestossen, vom Südpole angezogen. Umgekehrt verhält sich die südliche Seite.

Fig. 464.



Zwei Spiralen, so einander gegenübergestellt, dass die Verlängerungen ihrer Cylinderaxen zusammenfallen, ziehen sich an, wenn der Strom durch beide in gleichem Sinne läuft, wenn also ihre einander zu-

gekehrten Seiten ungleichnamig magnetisch sind; sie stossen sich dagegen ab, wenn die gleichnamigen Seiten einander gegenüberstehen, oder wenn der Strom durch beide Spiralen nach entgegengesetzter Richtung geht. Ist die eine Spirale fest, während die andere freie Beweglichkeit besitzt, so dreht sich diese letztere so lange, bis die elektrischen Ströme durch beide Gewinde parallel und in gleichem Sinne gehen.

Aehnlich wie die aus einer beliebigen Anzahl Windungen gebildeten Drahtrollen verhalten sich geradlinige Stromleiter, wenn sie vom Strome durchflossen werden und dabei eine genügende Beweglichkeit besitzen. Sie ziehen sich an oder stossen sich ab, je nachdem die Ströme, welchen sie als Leiter dienen, im Allgemeinen gleichgerichtet sind, oder in entgegengesetzten Richtungen aneinander vorübergehen. Man pflegt die Wirkungen elektrischer Ströme aufeinander mit dem Namen „elektrodynamische Erscheinungen zu bezeichnen.“

Elektromagnete. — Wenn man einen Eisenstab mit einem Multiplicatorgewinde umgiebt und durch dieses einen elektrischen Strom sendet, so wird ersterer magnetisch. Die in demselben gebildeten Pole nehmen dabei eine Richtung, welche mit derjenigen der Polarität des Multiplicatorgewindes übereinstimmt, dergestalt, dass der erzeugende und erzeugte Magnet in ihrer Wirksamkeit nach Aussen sich verstärken.

Die Ursache dieser durch den elektrischen Strom bewirkten magnetischen Vertheilung des Eisens ist leicht verständlich, wenn man sich erinnert, dass seine kleinsten Theile polarisch sind und einen gewissen Grad der Beweglichkeit besitzen, genügend, um unter dem Einflusse vertheilender Kräfte mehr oder weniger vollständig in die magnetische Richtung gebracht werden zu können. Eine solche Kraft, welche die ungleichnamigen Polaritäten nach entgegengesetzten Richtungen zu bewegen strebt, äussert aber, wie wir gesehen haben, die vom Strome durchflossene Drahtspirale.

Um mit Hülfe des elektrischen Stromes eine Eisenstange möglichst gleichmässig an allen Punkten zu magnetisiren, umgiebt man sie der ganzen Länge nach mit einem Drahtgewinde, das aus einer Lage oder auch aus mehreren Lagen übereinander bestehen kann. Sie wird augenblicklich magnetisch, so wie der Strom zu circuliren beginnt, und verharrt in diesem Zustande, so lange der Strom anhält. Ihre, beziehungsweise zur Richtung des Stromes (vergl. S. 522), linke Seite erhält einen Nordpol, ihre rechte Seite einen Südpol. Durch Umkehrung des Stromes wird auch diese Polarität umgekehrt. Oeffnet man die Kette, so verschwindet im reinen, weichen Eisen der so erzeugte Magnetismus fast augenblicklich und vollständig. In unreinem Eisen und im Stahl bleibt, je nach der gebrauchten Stromstärke und je nachdem die Coërcitivkraft mehr oder weniger gross ist und mehr oder weniger vollständig überwunden wurde, ein grösserer oder geringerer Theil der entwickelten Polarität zurück.

Magnete, deren magnetische Kraft mit dem elektrischen Strome kommt und wieder vergeht, heissen **Elektromagnete**. Ihr magnetisches Moment und die davon abhängige Wirkung in die Ferne wächst mit der Stromstärke, bei nicht zu geringer Dicke der Stäbe, so ziemlich im geraden Verhältnisse derselben. Immer dieselbe Stromstärke vorausgesetzt, vermehrt sich das magnetische Moment mit der Anzahl der vom Strome durchflossenen Drahtwindungen. Genau proportional dieser Anzahl ist es aber nur dann, wenn die Enden einer ziemlich dicken Eisenstange aus dem Gewinde hervorragen und wenn insbesondere die äussersten Windungen der höchsten Lagen so weit zurücktreten, dass eine von den Endkanten des Eisenkernes nach dem Umfange der äussersten Windung gezogene gerade Linie mit der Längenrichtung des Elektromagnetes einen Winkel von nur wenigen Graden bildet. Wird von diesen Bedingungen nicht zu weit abgewichen, so darf man als ziemlich gute Annäherung an die Wahrheit annehmen: **die Kraft eines Elektromagnets steht im zusammengesetzten Verhältnisse zur Stromstärke und der Zahl der Windungen der Multiplicatorrolle.**

Um einem gegebenen Eisenkerne mit einem gegebenen Gewichte Kupferdraht eine gewisse magnetische Kraft zu ertheilen, hat man also die Wahl zwischen einer sehr grossen Anzahl Windungen aus dünnem Draht, die von einem schwachen Strome durchflossen werden, oder einer kleineren Anzahl Windungen eines dicken Kupferdrahtes, durch welche ein verhältnissmässig stärkerer Strom circulirt.

Die Eisenkerne aus geschmiedetem Eisen sind gewöhnlich cylindrisch gedreht, entweder gerade Stäbe, oder hufeisenförmig gebogen; letzteres dann, wenn es sich darum handelt, eine bedeutende magnetische Anziehung auf geringen Abstand zu erzielen.

Das magnetische Moment gerader Elektromagnete wächst, wenn man immer dieselbe magnetisirende Kraft anwendet, in etwas geringerem Verhältnisse als die Dicke der Eisenkerne und in etwas grösserem als ihre Länge.

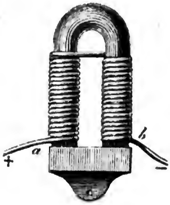
Die Wirksamkeit hufeisenförmiger Magnete hängt nicht von der Grösse ihres Momentes, sondern vom freien Magnetismus ihrer Endflächen ab. Aus diesem Grunde ist es unnöthig, dem geraden Theile eines jeden Schenkels eine grössere Länge als die von 5 bis 6 Zoll zu geben, und jedenfalls unvortheilhaft, dieselben auf eine grössere Strecke mit Draht zu umwickeln.

Eine sehr beträchtliche Dicke des Eisenkernes kann dann Vortheile bieten, wenn ein hufeisenförmiger Elektromagnet von sehr grosser Stärke, z. B. von 1000 und mehr Pfunden Tragkraft gebildet werden soll.

Um den an den Endflächen frei gewordenen Magnetismus auf einen Punkt oder auf eine kleine Fläche möglichst zu concentriren, versieht man dieselben mit gut anschliessenden Halbankern, die sich nach dem vorderen Ende conisch verjüngen.

Hufeisenförmige Elektromagnete, die eine grosse Last tragen sollen, muss man mit Ankern versehen, deren Dicke und berührende Fläche denjenigen des Eisenkernes gleich kommt (Fig. 465).

Fig. 465.



Der elektrische Strom bietet ein sehr wirksames Hüfsmittel, den bleibenden Magnetismus gehärteter Stahlstäbe zu entwickeln. Es genügt, einen Stahlstab durch eine elektrische Drahtrolle zu schieben, um den natürlichen Gleichgewichtszustand seiner magnetischen Theile bleibend zu stören. Um sehr starke Wirkungen auf diesem Wege hervorzubringen, ist es jedoch nothwendig, die Stromkräfte so zu leiten, dass ihre magnetische Wirksamkeit möglichst concentrirt, nach und nach gegen jede einzelne Stelle des Stahlstabes gerichtet werden kann. Eine Magnetisirungsspirale von ausserordentlich grosser Wirksamkeit besteht aus 30 bis 40 Windungen eines Kupferstreifens von 1 Millimeter Dicke und 20 Millimeter Breite, die zu einer Rolle von gleicher Breite übereinandergewickelt sind. Eine Windung ist von der anderen durch geleimtes Papier getrennt. Diejenigen, welche der Stahloberfläche am nächsten stehen, tragen verhältnissmässig das Meiste zur Ueberwindung der Coërcitivkraft bei; es ist daher nicht ohne Bedeutung für den Erfolg, die Höhlung zwischen den Windungen nicht grösser zu wählen, als nöthig ist, um die zu magnetisirenden Stäbe bequem durchziehen zu können. Dieses Durchziehen von einem Eude zum anderen und wieder zurück geschieht bei geschlossener Kette so oft, bis der Stab keinen stärkeren Magnetismus mehr annimmt. Die Verankerung des Stahlstabes während der Operation ist auch bei diesem Magnetisirungsverfahren, das mit dem Doppelstriche die meiste Aehnlichkeit hat, von grossem Nutzen.

Ampère'sche Theorie. — Die Analogieen in den Wirkungen elektrischer Ströme mit denjenigen der Magnete führten zu einer eigenthümlichen Theorie des Magnetismus, welche nach ihrem Erfinder die Ampère'sche Theorie genannt wird. Es liegt derselben der Gedanke zu Grunde, dass der Magnetismus des Eisens auf dem Dasein elektrischer Ströme (Elementarströme) beruhe, welche die kleinsten Theile des Eisens umkreisen, ohne irgend einen Leitungswiderstand zu erfahren, und darum auch ununterbrochen fortdauern.

Besässen nämlich die Atome des Eisens keine ursprüngliche statische Polarität, aber man vermöchte jedes Eisentheilchen mit einem elektrischen Strome zu umgeben, der, ohne sich aus dem ihm angewiesenen Raume entfernen zu können, im Uebrigen doch den bekannten Gesetzen elektrischer Ströme unterworfen wäre, so müssten Erscheinungen eintreten ganz von der Art, wie sie aus der Einwirkung der Magnete aufeinander und der Magnete auf elektrische Ströme wirklich hervorgehen.

Nach der Ampère'schen Theorie zeigt sich nun die magnetische Polarität der Eisenatome derjenigen elektrischer Kreisströme nicht nur in der Wirksamkeit ähnlich, sondern sie soll von wesentlich gleicher Natur mit ihnen sein. Das Magnetisiren eines Stahl- oder Eisenstabes würde hiernach darin bestehen, den Elementarströmen der Eisentheilchen, die im natürlichen Zustande die mannigfaltigsten Richtungen haben, eine gleiche Richtung der Bewegung zu ertheilen, dergestalt, dass sie sich in ihrer Wirksamkeit nach Aussen unterstützen und sich ähnlich wie die Elemente des schraubenförmig gewundenen Stromes zu einer Reihe paralleler Kreisströme ergänzen.

Es ist klar, dass nach dieser Vorstellungsweise die elektromagnetischen Erscheinungen nichts Anderes sind als elektrodynamische, d. h. Wirkungen elektrischer Ströme aufeinander. Auch ist es vorzugsweise diese Beziehung, welche den Werth der Hypothese begründet, indem sie das einzige bis jetzt bekannte Hülfsmittel bietet, um die magnetischen, elektromagnetischen und elektrodynamischen Erscheinungen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte auffassen zu können.

Wärme- und Licht-Wirkungen des elektrischen Stromes.

Elektrische Ströme, von welcher Quelle sie abstammen mögen, besitzen die Fähigkeit, diejenigen Körper, durch welche sie ihren Weg nehmen, zu erwärmen. Diese Temperaturerhöhung, obschon sie immer stattfindet, ist häufig nicht beträchtlich genug, um leicht wahrgenommen werden zu können; in Körpern von geringer Dicke und zugleich schlechter Leitfähigkeit, z. B. in dünnen Eisen- und Platindrähten, kann sie aber einen sehr auffallenden Grad erreichen. Ein kurzes Stück sehr feinen Platindrahtes wird durch die Kraft eines einzigen Kohlen-Zink-Paares und selbst eines Kupfer-Zink-Paares zum Glühen gebracht. Misst man die Stromstärke, bei der dies geschieht, und bringt dann ein viel längeres Stück desselben Drahtes in den Schliessungsbogen, so wird auch dieser zum Glühen kommen, sobald ein Strom von gleicher Stärke wie vorher genöthigt ist, denselben seiner ganzen Länge nach zu durchwandern. Bei gleichbleibender Stromstärke wurde also in gleichen Abschnitten des Drahtes stets eine gleiche Wärmemenge entwickelt, oder der Grad seiner Erwärmung ist bei gegebener Dicke ganz unabhängig von seiner Länge.

Um das Verhältniss der entwickelten Wärmemenge zur Beschaffenheit des Drahtes und zur Stromstärke kennen zu lernen, gebraucht man ein Instrument von folgender Einrichtung. Ein dünner Draht, z. B. ein Platindraht, befindet sich in einem thermometerartigen, mit einer schlecht leitenden Flüssigkeit, Weingeist oder auch reinem Wasser gefüllten, Behälter spiralförmig aufgerollt, und durchsetzt an zweien gegenüberliegenden Punkten die Glaswände. Man bestimmt seinen reducirten Leitungswiderstand und lässt ihn vom Strome durchlaufen. Die frei gewordene Wärme geht in die Flüssigkeit über und bewirkt dadurch eine ent-

sprechende Verlängerung der flüssigen Säule im Thermometerrohre. Mit diesem Apparate, der den Namen Elektrothermometer erhalten hat, findet man: dass die Wärmeentwickelung in ein und demselben Drahte im Verhältniss des Quadrates der Stromstärke zunimmt. Wechselt man mit dem eingetauchten Drahte, so ergiebt sich, dass gleich lange Drähte in gleichen Zeiten Wärmemengen entbinden, die sich bei gleichartigem Stoffe, aber ungleicher Dicke umgekehrt wie die Querschnitte, bei ungleichartigen Stoffen, aber gleicher Dicke direct wie deren Leitungswiderstände verhalten. Man kann daher auch ganz allgemein sagen: Die Wärmemengen, welche in zweien Drahtstücken, die von demselben Strome durchlaufen werden, in gleicher Zeit sich entbinden, verhalten sich wie ihre reducirten Leitungswiderstände und wie die Quadrate der Stromstärken.

Nicht nur die festen Bestandtheile elektrischer Ketten, sondern auch die eingeschlossenen Flüssigkeiten gehorchen diesem Gesetze. Kennt man daher den ganzen reducirten Leitungswiderstand einer geschlossenen Kette, so lässt sich das Verhältniss der in ihrem ganzen Umfange während einer gewissen Zeit frei werdenden Wärme im Voraus berechnen.

Es sei w das Maass der Wärmeentwickelung, q die Elektricitätsmenge in der Zeiteinheit, r der reducirte Leitungswiderstand, so ist $w = q^2 r$, oder auch, da nach dem Ohm'schen Gesetze $q = \frac{k}{r}$, indem dieser Ausdruck von q in die vorhergehende Gleichung gesetzt wird: $w = q \, . \, k$. D. h. für ein und dieselbe Triebkraft k, aber veränderlichen Leitungswiderstand ist die Wärmeentbindung der Stromstärke proportional. Ferner für ein und dieselbe Elektricitätsmenge, durch Kräfte von verschiedener Grösse in Bewegung gesetzt, verhält sich die jedesmalige Wärmeentwickelung wie die entsprechende elektromotorische Kraft, oder was dasselbe bedeutet, wie die Dichtigkeit an den Polen der offenen Kette. Die Elektricitätsmenge q kann, ungeachtet der Zunahme der Kraft unter zwei Bedingungen unverändert bleiben, entweder weil der Widerstand r in demselben Verhältnisse zunimmt, wie die Kraft, oder bei unverändertem Widerstande, weil die Bewegungszeit verhältnissmässig abgekürzt wird. Unter der letzteren Voraussetzung kann man auch sagen: die Wärmemenge, durch eine gegebene Elektricitätsmenge q erzeugt, verhält sich direct wie die elektrische Dichtigkeit an den Polen der offenen Kette, oder umgekehrt wie die Entladungszeit.

Dieser Satz bietet den Schlüssel zur Erklärung der verhältnissmässig zu den geringen Elektricitätsmengen, von welchen sie abhängig sind, oft so sehr in die Augen fallenden Wärmeerscheinungen, welche der elektrische Funke und insbesondere der Entladungsstrom der Flaschen-Batterie bewirkt. Diese Entladungen gehen nämlich, wie schon früher hervorgehoben wurde, in ausserordentlich kurzen Zeiträumen vor sich, in

Zeitabschnitten von so äusserst geringer Dauer, dass sie nur unter sich wieder eine Vergleichung zulassen. Ueberträgt man z. B. diejenige Elektricitätsmenge (q), die bei einem Entladungsversuche in vier Flaschen ausgebreitet war, bei einem zweiten Versuche in eine einzige Flasche, so ist die elektrische Dichtigkeit (der der Kraft k proportionale Werth) vervierfacht, die Entladungszeit aber auf $^1/_4$ verkürzt.

Um die durch reibungselektrische Ströme entwickelte Wärme zu messen, bedient man sich einer ähnlichen thermometrischen Vorrichtung wie die oben beschriebene, deren Glasbehälter aber nicht mit Weingeist, sondern mit Luft gefüllt ist. Letztere, wenn sie sich erwärmt, verschiebt eine tropfbarflüssige Säule, welche einen Theil des Thermometerrohres ausfüllt. Aus den mit diesem Apparate angestellten Versuchen ist man bezüglich der durch hoch gespannte Elektricität erzeugten Wärmeeffecte zu denselben Gesetzen geleitet worden, die sich aus den Beobachtungen mit galvanisch-elektrischen Strömen ergaben.

Galvanische Batterien von dem Umfange, wie man sie gewöhnlich benuzt, besitzen an ihren Polen keine hinreichende Spannung, um den Uebergang durch eine Luftschicht von messbarer Dicke erzwingen zu können. Wenn man gleichwohl im Augenblicke des Schliessens galvanischer Ketten öfter einen Funken bemerkt, so besteht derselbe in nichts Anderem, als in einem augenblicklichen Erglühen und unter Umständen Verbrennen der äussersten Endpunkte der mit einander in Berührung tretenden Leiter.

Der im Augenblicke des Oeffnens der Kette entstehende, sogenannte Trennungsfunke hat mehr Aehnlichkeit mit demjenigen, der vom Conductor der Maschine überspringt. Werden die Endpunkte einer kräftigen Kette langsam getrennt, so bemerkt man, dass der im Augenblicke der Trennung entstandene Lichtstrom, der sogenannte **Lichtbogen**, auch Flammenbogen, bis zu einem mässigen Abstande der Leiter Fortdauer hat und dann erst verschwindet, wenn eine gewisse Grösse des Abstandes, die von der Stärke der Batterie abhängig ist, überschritten worden. So lange der Lichtbogen anhält, lässt sich eine Uebertragung glühender materieller Theile, hauptsächlich in der Richtung vom positiven zum negativen Pole wahrnehmen, während am negativen Pole vorzugsweise, jedoch nur im Augenblicke des Oeffnens, das für den elektrischen Spannungsfunken so charakteristische blaue Sprühlicht erscheint. Der Uebergang fein zertheilter Substanz zwischen den Polen dient dem Strome als Leiter und vermittelt die Fortdauer desselben.

Der Lichtbogen bildet sich ganz unabhängig von der Luft, und im luftverdünnten Raume sogar noch kräftiger als in der Atmosphäre. Stellt man aber den Versuch in der Luft an und ist der Stoff des einen oder anderen Pols brennbar, so entzündet er sich. Stahlfedern verbrennen dabei unter lebhaftem Funkensprühen, ähnlich wie im Sauerstoffgase. Kupfer, Zink und andere Metalle zeigen die mit ihrer Verbrennung auftretenden bekannten Farbenerscheinungen. Auch das Quecksilber bildet

eine weisse, stark rauchende Flamme. Schwerschmelzbare Metalle werden durch die im Lichtbogen entwickelte Hitze zum Schmelzen gebracht. Sogar die durch kein anderes Mittel schmelzbare Kohle soll unter der Einwirkung von 600 Kohlen-Zink-Paaren in dem Grade erweicht worden sein, dass Stücke aneinandergeschweisst werden konnten. Die glänzendste Lichtentfaltung findet zwischen Kohlenspitzen statt. Es ist daher wiederholt und, abgesehen von dem Kostenpunkte, mit dem besten Erfolge versucht worden, dieses Licht, dessen Glanz hinter dem der Sonne kaum zurücksteht, zur Beleuchtung zu benutzen.

Der Lichtbogen lässt sich auch im Inneren schlecht leitender Flüssigkeiten, wie in Oel, Aether, Weingeist, und sogar im reinen Wasser hervorbringen. Diese Flüssigkeiten werden dabei gleich wie unter dem Einflusse der sich entladenden gespannten Elektricität (vgl. Seite 500) zersetzt. Aehnliche Zersetzungserscheinungen lassen sich aber auch mit dünnen Platindräthen hervorbringen, wenn man dieselben im Inneren der Flüssigkeiten durch kräftige elektrische Ströme bis zum Erglühen erhitzt. Diese Zersetzungen, wie insbesondere die unter diesen Umständen erfolgende Zerlegung des Wassers in seine gasförmigen Bestandtheile darf man nur als Wärmeeffecte betrachten; sie haben nichts gemein mit den eigentlich sogenannten elektrischen Zersetzungen, von welchen in dem folgenden Abschnitte die Rede sein soll.

Dünne Metalldrähte kommen an allen Punkten der geschlossenen Kette, wo man sie auch einschalten mag, mit gleicher Leichtigkeit zum Glühen. Hat man mehrere Platin- oder Eisendrähte von gleicher Länge und Dicke an verschiedenen Stellen eingeschlossen, so erglühen sie alle gleichzeitig, wie weit sie auch voneinander entfernt liegen mögen. Bekanntlich macht man von dieser Eigenthümlichkeit gegenwärtig den allgemeinsten Gebrauch zur Entzündung des Sprengpulvers.

Die chemischen Wirkungen des elektrischen Stroms.

Die elektrisch-chemischen Wirkungen gehören nicht nur zu den auffallendsten und interessantesten Vorgängen in dem geschlossenen elektrischen Kreise, sondern ihr Studium bildet auch einen der wichtigsten Abschnitte zu gleicher Zeit der Elektricitätslehre und der allgemeinen Chemie.

Zusammengesetzte flüssige Leiter, wenn sie Bestandtheile einer elektrischen Kette bilden, erfahren mit dem Beginne des Stroms eine chemische Zersetzung, welche so lange fortdauert, bis die in sich selbst zurückkehrende Kette von Leitern wieder unterbrochen wird. Diese Erscheinung zeigt sich in jeder galvanischen Kette, in der einfachen sowohl, wie in der zusammengesetzten, sie zeigt sich in allen flüssigen Leitern, die gleichzeitig vom Strome durchdrungen werden. Jede chemische Verbindung, welche diese Art der Zersetzung erleiden kann, wird ein Elektrolyt genannt. Die elektrisch-chemische Zersetzung

oder Elektrolyse unterscheidet sich übrigens von dem gewöhnlichen chemischen Zerlegungsprocesse dadurch, dass die ausgeschiedenen Bestandtheile an getrennten Stellen auftreten.

In ein Becherglas, welches verdünnte Schwefelsäure enthält, tauche man zwei Platinstreifen, doch ohne dass sie in Berührung kommen, und verbinde den einen mit dem positiven, den anderen mit dem negativen Pole einer beständigen Kette von wenigstens zwei Kohlen-Zink-Paaren oder drei Kupfer-Zink-Paaren. Mit dem Augenblicke des Schlusses der Kette erscheint an dem einen Platin Sauerstoffgas, an dem anderen Wasserstoffgas, und zwar tritt das erstere dieser Gase immer an dem vom positiven Pole ausgehenden Platin, das zweite immer an dem Ausläufer des negativen Pols auf. Dieses getrennte Auftreten der Elemente des Wassers findet in gleicher Weise statt, ob die eingetauchten Platten einander nahe, oder ob sie weit auseinander stehen. Befinden sie sich an den beiden äussersten Enden eines langen, mit der verdünnten Säure gefüllten Trogs, anstatt in einem Becherglase, oder tauchen sie in ganz getrennte Gefässe, die nur durch dicke Bäusche von nassem Löschpapier, oder durch ein weites Heberrohr in Verbindung gesetzt sind, ja stehen beide Streifen in porösen Thonzellen, die mit der verdünnten Schwefelsäure gefüllt sind, und die ihrerseits wieder an beliebig entfernten Stellen in einen Bach oder Fluss eintauchen, immer wird (ist anders nur die Kette stark genug, um trotz der verschiedenen sich darbietenden Leitungshindernisse einen Strom von bemerkbarer Stärke in Bewegung setzen zu können) Sauerstoff ausschliesslich nur an dem positiven Pole, Wasserstoff nur an dem negativen Pole auftreten.

Wenn man anstatt der verdünnten Schwefelsäure, Brunnenwasser oder reines Wasser in den Zersetzungsbecher bringt, so wird in ähnlicher Weise an dem positiven Pole Sauerstoff, an dem negativen Wasserstoff abgeschieden. Die Wirkung ist aber gering, weil in Folge des grossen Leitungswiderstandes dieser Flüssigkeiten nur wenig Elektricität in Circulation kommt.

Werden die Platinenden der elektrischen Kette in reine Salzsäure getaucht, so ist es das Chlor, welches am positiven Pole erscheint, während Wasserstoff sich wieder an dem negativen absetzt. Wählt man die Lösung eines Metallsalzes als Zersetzungsflüssigkeit, z. B. Kupfervitriol oder Zinkvitriol, oder salpetersaures Silber oder Eisenchlorür u. s. w., so werden Chlor und Sauerstoff am positiven Pol, die Metalle an dem negativen abgeschieden. Der Vorgang ist von ähnlicher Art, wenn anstatt der wässerigen Lösung ein geschmolzenes Metallsalz, z. B. geschmolzenes salpetersaures Silber oder Chlorblei oder Chlormagnesium u. s. w. der Einwirkung des Stroms unterworfen wird.

In der Richtung, nach welcher die Elektrolyse verschiedener zusammengesetzter Flüssigkeiten vor sich geht, liegt, wie man aus den mitgetheilten Beispielen schon deutlich erkennen wird, nichts Willkürliches oder Zufälliges. Vielmehr herrscht darin eine feste und unwandelbare Ord-

nung, in der Art, dass Wasserstoff und die Metalle immer nach dem negativen Pole, Sauerstoff, Chlor, Jod und andere ähnliche Körper immer nach dem positiven Pole getrieben werden.

Diejenigen Elemente oder einfachen Bestandtheile chemischer Verbindungen, welche sich in Folge der Elektrolyse dem positiven Pole zuwenden, haben den Beinamen elektronegative erhalten, während diejenigen, die vom negativen Pole angezogen werden, elektropositiv Elemente genannt werden. Die letzteren, in so weit es gelungen ist, denselben erfahrungsmässig eine Stellung in der Spannungsreihe zu sichern, liegen mehr auf der positiven Seite dieser Reihe, die ersteren mehr auf der negativen Seite. Wenn chemische Verbindungen, die mehr als zwei einfache Bestandtheile enthalten, durch den elektrischen Strom zerlegbar sind, so spalten sie sich gleichwohl elektrolytisch immer nur in zwei Theile, von denen der eine oder auch beide wieder zusammengesetzt sein, d. h. je aus einer Gruppe von Atomen bestehen können, die dann durch rein chemische Kräfte mehr oder weniger stark zusammengehalten werden. Jede solche Atomgruppe übernimmt bezüglich ihres elektrischen Verhaltens die Rolle eines Elementes, d. h. sie wandert als Ganzes, je nach der Beschaffenheit ihres elektrischen Zustandes entweder nach dem positiven oder negativen Pole. So bildet das Ammonium eine elektropositive Atomgruppe; denn wenn man eine Lösung von Chlorammonium oder irgend eines anderen Ammoniaksalzes der Elektrolyse unterwirft, so wird Ammonium an dem negativen Pole abgesondert. Dasselbe lässt sich zwar in dieser Weise nicht isolirt erhalten, aber wenn man die Abscheidung an einer Quecksilberfläche (als positivem Pole) vor sich gehen lässt, so bildet sich Ammoniumamalgam. Cyan wird aus seinen Verbindungen gegen den positiven Pol getrieben und übernimmt folglich die Rolle eines elektronegativen Elementes. Wenn man verdünnte Schwefelsäure oder die Lösung eines schwefelsauren Metallsalzes, etwa Zinkvitriol, der Elektrolyse unterwirft, so erscheint an dem negativen Pole Wasserstoff oder Metall; an dem positiven Pole scheidet sich aber die Atomgruppe SO_4 ab. An der in verdünnte Schwefelsäure oder in Zinkvitriol-Lösung eingetauchten positiven Platinplatte wird zwar sichtbar nur Sauerstoff isolirt. Vertauscht man aber das Platin mit Zink, oder Kupfer oder Silber, so kommt kein Sauerstoff zum Vorschein, sondern das Metall wird angegriffen und tritt an die Stelle des ausgefällten Wasserstoffs in die Verbindung mit der Atomgruppe SO_4. Diese bildet also in der That den elektronegativen Bestandtheil der bezeichneten Klasse chemischer Verbindungen. In ähnlicher Weise verhalten sich bei der Elektrolyse alle solche Atomgruppen, die durch Verbindung mit Wasserstoff Säurehydrate oder durch ihre Verbindung mit Metallen Salze erzeugen.

Die in eine Zersetzungsflüssigkeit eingetauchten Pole der elektrischen Kette werden zuweilen auch Elektroden genannt. Man hat demgemäss eine positive und eine negative Elektrode. Die erstere, der po-

sitive Pol, heisst auch Anode, die letztere Kathode. Ein Bedürfniss sind diese Ausdrücke nicht.

Aehnliche Zersetzungsphänomene, wie man sie in einer besonderen, in den elektrischen Kreis eingeschalteten Zelle beobachtet, kann man in den flüssigen Bestandtheilen eines jeden einzelnen Gliedes einer galvanischen Kette wahrnehmen. Bildet man sich z. B. eine Bechersäule aus verdünnter Schwefelsäure mit Kupfer- und amalgamirten Zinkplatten, so entwickelt sich, sobald sie geschlossen wird, an allen Kupferplatten gleichzeitig Wasserstoffgas. An den Zinkplatten erscheint zwar kein Sauerstoff, allein man bemerkt bald, dass alle angefressen werden und dass die Flüssigkeiten Zinkvitriol aufnehmen. Theile des Zinks haben sich also in allen Zellen gleichzeitig mit proportionalen Mengen der elektronegativen Atomgruppe SO_4 verbunden. Da die elektrische Bewegung in der Säule vom Zink zum Kupfer geht, so entspricht die Richtung aller dieser Zersetzungen genau der in einer besonderen Zersetzungszelle vor sich gehenden, welche wir vorher näher betrachtet haben. Vertauscht man irgend eine der Zinkplatten mit einer Platinplatte, so tritt alsbald Sauerstoff an derselben auf, während in allen übrigen Zellen die Wirkung in der vorher beschriebenen Weise fortdauert.

Elektrochemische Polarisation. — Man bemerkt, dass die Gasentwickelung in den einzelnen Zellen der Bechersäule gleich nach der Schliessung gewöhnlich am lebhaftesten ist, nach kurzer Zeit aber sich bedeutend vermindert. Diese Erscheinung zeigt sich in der ganzen Säule wie in jedem einzelnen Gliede derselben, das für sich geschlossen wird. Man wähle eine einfache Kette, gebildet aus einem grossen Paare Platin-Zink-Platten in verdünnter Schwefelsäure, und schliesse sie durch den Ring der Tangentenbussole. Es erfolgt sogleich mit dem Eintritte der Zersetzung ein sehr starker Ausschlag der Nadel, dem ihre allmälig sich einstellende Ruhelage bei Weitem nicht entspricht. Aber auch diese Ruhelage ist nicht von Dauer, ein langsames Zurückweichen gegen den Nullpunkt der Theilung zeigt sich vielmehr noch längere Zeit. Die Verminderung der Gasentwickelung ist also die Folge einer Abnahme der Stromstärke. Lässt man die Kette eine kurze Zeit geöffnet, so nehmen Stromstärke und zersetzende Kraft vorübergehend wieder zu. Um die ganze anfängliche Stärke wieder zu erreichen, muss die Platinplatte in Salpetersäure getaucht oder sonst wie sorgfältig gereinigt werden.

Wenn man als flüssigen Bestandtheil des Platin-Zink-Elementes eine neutrale Lösung von Zinkvitriol gewählt hatte, so wird im ersten Augenblicke des Schliessens ebenfalls ein starker Strom erhalten. Seine Stärke nimmt aber rasch ab und verschwindet bald bis auf einen kleinen Bruchtheil. Wasserstoffentwickelung an der Platinplatte bleibt in diesem Falle aus, dagegen überzieht sich dieselbe nach und nach (am schnellsten bei Anwendung warmer Flüssigkeit) mit einem Anfluge von metallischem Zink. Zugleich wird ein kleiner Theil der Zinkplatte aufgelöst. Unter dem Einflusse der elektromotorischen Kraft war also das Zink die-

ser Platte befähigt worden, schwefelsaures Zink zu zersetzen und mit dem elektronegativen Bestandtheile SO_4 dieser Verbindung zusammenzutreten, während das hierdurch aus der Flüssigkeit abgesonderte Zink auf der Platinplatte niedergeschlagen wurde. Diese Wirkung konnte begreiflich nicht fortdauern, sobald beide eingetauchten Metalle, wenn auch nur bezüglich ihrer äussersten Oberflächenbeschaffenheit gleichartig geworden waren. In der That verhielt sich die so veränderte Platinplatte, wenn sie auch nur wenige Augenblicke in der Zinkvitriollösung in Berührung mit einer Zinkplatte gestanden hatte, einer reinen Platinplatte gegenüber ähnlich wie eine Zinkplatte, d. h. wie ein Metall, elektropositiver als Platin.

In ganz ähnlicher Weise wird die Oberflächenbeschaffenheit des Platins durch Wasserstoff verändert. Stehen zwei Platinplatten, die eine rein, die andere mit Wasserstoff bedeckt, einander gegenüber in verdünnter Schwefelsäure und setzt man sie ausserhalb der Flüssigkeit durch den Galvanometerdraht in Verbindung, so entwickelt sich ein Strom von kurzer Dauer in der Richtung vom Platin, an dem sich Wasserstoff abgesetzt hatte, durch die Flüssigkeit zum reinen Platin. Nach dem Erlöschen dieses Stroms hat das durch den Wasserstoffüberzug elektropositiver gewordene Platin wieder das elektrische Verhalten eines reineren angenommen. In ähnlicher Weise nehmen auch andere Metalle, wie Silber, Kupfer und sogar Zink, wenn sich Wasserstoff daran abgesetzt hatte, auf kurze Zeit das Verhalten eines Metalles an, das in der Spannungsreihe dem positiven Ende näher steht. Umgekehrt können Metalle, wenn sich Sauerstoff, Chlor oder ein ähnlicher Körper an ihrer Oberfläche absetzt, vorübergehend dem negativen Ende der Reihe näher gerückt werden.

Eine Metallfläche, deren elektromotorische Thätigkeit durch einen noch so dünnen Ueberzug irgend eines fremdartigen Stoffes verändert, verstärkt oder vermindert worden ist, heisst polarisirt. Die Kupfer- oder Platinplatten der Bechersäule werden durch Wasserstoff und Zink, welches sich daran absetzt, positiv polarisirt. Es ist einleuchtend, dass die Wirksamkeit der Kette dadurch geschwächt werden muss. In der Daniell'schen Kupfer-Zink-Kette löst sich Zink in Schwefelsäure auf, gleich wie dies in der Volta'schen Bechersäule der Fall ist. An der Kupferplatte, die in Kupfervitriol steht, scheidet sich aber kein Wasserstoff, sondern Kupfer ab. Das Kupfer behauptet also, so lange Kupfervitriol genug vorhanden ist, seinen Ursprungszustand. Dasselbe gilt für das Zink, wenn es gut amalgamirt worden war. Daher kommt es, dass die Daniell'sche Kette beständig ist oder in ihrer Wirksamkeit sich unveränderlich erhält. Die Beständigkeit der Grove'schen und Bunsen'schen Kette beruht darauf, dass Wasserstoff, der sich am Platin sowohl wie an der Kohle, so lange die Kette geschlossen ist, ununterbrochen absetzt, durch die chemische Einwirkung der Salpetersäure sogleich oxydirt, und so der Ursprungszustand immer wieder hergestellt wird. Diese Beständig-

keit gilt gleichwohl nicht für jede Stromstärke. Ihre Grenze für eine gegebene Grösse der eingetauchten Platte wird um so früher erreicht, je geringer die Concentration der verwendeten Salpetersäure. Der Grund ist, weil der Oxydationsprocess des ausgeschiedenen Wasserstoffs eine Circulation der den Sauerstoff spendenden Flüssigkeit und folglich Zeit verlangt. Findet der Wasserstoff den zu seiner Oxydation nöthigen Vorrath an Sauerstoff nicht augenblicklich vor, so bleibt ein Theil fortdauernd unoxydirt und an der Platte hängen, diese folglich mehr oder weniger polarisirt. Durch vermehrte Concentration der Säure und Vergrösserung der eingetauchten Fläche vervielfältigt man die Berührungspunkte der austretenden Elektricität mit dem Oxydationsmittel und beschleunigt dadurch die Entfernung des Wasserstoffs. Die beständigen (constanten) galvanischen Paare sind nicht immer so eingerichtet, wie die früher (S. 517) beschriebenen. Häufig findet man das Zink als äusseren Cylinder, eine Thonzelle umgebend, die Salpetersäure enthält, in welche Platin oder Kohle eintaucht. Man beabsichtigt und erreicht durch diese umgekehrte Anordnung Ersparung an Salpetersäure. Wo indessen dieser Zweck nicht der unbedingt bestimmende ist, wird die andere Einrichtung stets vorzuziehen sein, weil man mit derselben einen ungleich grösseren Umfang der Beständigkeit gewinnt.

Zwei Platinplatten, von denen die eine mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff polarisirt ist, in verdünnter Schwefelsäure einander gegenübergestellt und metallisch verbunden, verhalten sich einige Augenblicke wie eine Wasserstoff-Sauerstoff-Kette, deren elektromotorische Kraft wegen des weiten Abstandes dieser Stoffe in der Spannungsreihe von sehr beträchtlicher Grösse ist. Aus mehreren Elementen dieser Art, in gleichem Sinne hintereinander geordnet, lassen sich Säulen von sehr bedeutender Wirksamkeit, aber freilich nur von kurzer Dauer herstellen. Denn indem gemäss der Richtung der durch den eingeleiteten Strom bewirkten Zersetzung, Wasserstoff an der Sauerstoffplatte, Sauerstoff an der Wasserstoffplatte ausgeschieden wird, müssen die Gasüberzüge beider Platten sehr bald in Wasser verwandelt und dadurch die elektrischen Gegensätze aufgehoben werden.

Um mit Wasserstoff und Sauerstoff eine Kette von dauernder Wirksamkeit zu erhalten, kann man auf folgende Weise verfahren. Glasröhren, unten offen, oben geschlossen, mit eingeschmolzenen Platinstreifen, die zuvor platinirt worden waren, d. h. einen Ueberzug von Platinmohr erhalten hatten, sind paarweise in Glasgefässe, die angesäuertes Wasser enthalten, eingetaucht. Man füllt das eine Rohr eines jeden Paars mit Sauerstoffgas, das andere mit Wasserstoffgas (am bequemsten auf elektro-chemischem Wege); so jedoch, dass das Platin eines jeden Rohrs noch mit der verdünnten Säure in Berührung bleibt. Das Platin des ersten Wasserstoffrohrs ($H_{,}$) wird mit dem Platin des zweiten Sauerstoffrohr ($O_{,,}$), in gleicher Weise $H_{,,}$ mit $O_{,,,}$ u. s. w. und endlich das Platin des letzten Wasserstoffrohres unmittelbar oder durch einen beliebigen

Schliessungsbogen mit O, verbunden. In der so geschlossenen Kette entsteht dann ein Strom in der Richtung von Wasserstoff durch die Säure zum Sauerstoff, der die Nadel bewegt, Wasser zersetzt und alle anderen bekannten Stromwirkungen erzeugt. Die Ursache seiner Fortdauer ist, weil der schwammige Ueberzug der Platinplatten die Gase in dem Maasse, als sie in die Flüssigkeit übertreten, aus der darüber befindlichen Gasmasse immer wieder aufsaugt. Elektrische Ketten dieser Art nennt man Gassäulen. Sie können begreiflich auch mit anderen Gasen zusammengesetzt werden. Die Wasserstoff-Sauerstoff-Kette ist aber die kräftigste, und zugleich am leichtesten herzustellen.

Wenn in einer thätigen elektrischen Kette Polarisation eintritt, so wird die elektromotorische Kraft um den ganzen Betrag derselben vermindert. Hat sich z. B. die Platinplatte eines Zink-Platin-Paares ganz mit Zink überzogen, so ist es gerade so, als ob dieses eine Element aus der Kette entfernt worden wäre, während der Leitungswiderstand unverändert blieb. Ist die Platinplatte mit Wasserstoff bedeckt, so kann man annehmen, es sei, bei unverändertem Widerstande der Leitung ein Zink-Platinpaar herausgenommen und dafür ein Wasserstoff-Zink-Paar in verkehrter Ordnung eingeschoben worden. In keinem Falle kann die unter dem Einflusse einer elektromotorischen Thätigkeit bewirkte Polarisation die Grösse dieser Kraft selbst überschreiten, auch wenn sie an und für sich, d. h. nach der Natur der Stoffe, welche sie bedingen, einen viel grösseren Werth erreichen könnte.

Die Polarisation reiner Platinplatten in Schwefelsäure kann bis zu der Grösse 5,674, diejenige platinirter Platinplatten bis zu der Grösse 5,175 ansteigen, wenn man die Kraft eines Bunsen'schen Elementes (bezogen auf das oben beschriebene Regulatorgewinde und auf eine Tangentenbussole von 4 Decimeter Durchmesser des Ringes) mit 3,546 bezeichnet. Befindet sich im Kreise einer elektrischen Kette ein Zersetzungsbecher, gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure, in welche gewöhnliche Platinplatten eintauchen, so findet man daher die Stromstärke:

$$Q = tang\ \alpha = \frac{K - 5,674}{R}.$$

So lange die Kraft K kleiner ist als 5,674, lässt sich eine starke Wasserzersetzung nicht erzielen, weil die ausgeschiedenen Bestandtheile des Wassers, indem sie sich an den Platinplatten absetzen, eine dieser Kraft (K) nahe kommende Polarisation in wenigen Augenblicken herbeiführen. Zu einer lebhaften Wasserzersetzung bedarf man aus diesem Grunde wenigstens zwei beständige Zink-Kohlen-Elemente. Auflösungen der Metalle, z. B. des Zinks, des Kupfers, des Silbers, da sie keine so starke Polarisation hervorrufen können, werden schon durch viel geringere Kräfte zersetzt.

Die Polarisation in der Zersetzungszelle kann in vielen Fällen fast ganz vermieden werden, wenn man in die Flüssigkeiten Platten eintaucht, von demselben Stoffe, der sich darin in Auflösung befindet; z. B. in eine

Lösung von Kupfervitriol Kupferplatten, in eine Lösung von salpetersaurem Silber Silberplatten.

Eine besondere Art der elektronegativen Polarisation können manche Metalle, wie Platin, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn, Aluminium durch Eintauchen in concentrirte Salpetersäure erfahren. Insbesondere kann dadurch das elektrische Verhalten des Eisens in dem Grade verändert werden, dass es dann bezüglich seiner Fähigkeit, als der elektronegative Bestandtheil einer Kette aufzutreten, kaum hinter dem Platin zurücksteht, vorausgesetzt dass beide Metalle in dieselbe Salpetersäure tauchen. Metalle, welche unter gewöhnlichen Umständen von der Salpetersäure aufgelöst werden, bleiben darin, während sie sich in diesem Zustande der negativen Polarisation befinden, fast unverändert. Daher wird dieses Verhalten mit dem Namen Passivität bezeichnet. Passives Eisen kann durch Berührung mit Zink, so dass sich Wasserstoff daran entwickeln muss, augenblicklich wieder zur Activität zurückgerufen werden. Auch durch Reinigen der Oberfläche erreicht man diesen Zweck. Passives Eisen wird zuweilen als Ersatzmittel für Platin in der constanten Zelle benutzt. Sehr empfehlenswerth ist diese Anwendung nicht, weil das Eisen in Folge des daran sich absetzenden Wasserstoffs während des Gebrauchs leicht in den activen Zustand zurückfällt. Eine dauerhaftere Combination dieser Art lässt sich mit passivem Gusseisen herstellen.

Voltameter (Volta-Elektrometer). Früher war man der Ansicht, dass verschiedene Elektrolyte, je nach der Innigkeit der Verwandtschaften ihrer Bestandtheile, der zersetzenden Kraft des Stroms einen ungleichen Widerstand entgegenzustellen vermöchten. Gegenwärtig ist es ausgemacht, dass wenn ein solcher Widerstand überhaupt besteht, derselbe von gleichen Gesetzen wie der Leitungswiderstand abhängig ist und daher mit diesem zusammenfällt. Das bequemste und am häufigsten angewendete Hülfsmittel zur Vergleichung des elektrischen Stroms mit seiner chemischen Wirksamkeit bietet die Wasserzersetzung. Platindrähte oder Platten, an welchen der elektrolytische Sauerstoff oder Wasserstoff sich entwickeln soll, werden unter graduirte Glasglocken gebracht, so dass beide Gase vollständig, entweder zusammen oder getrennt, aufgefangen und gemessen werden können. Jede hierzu geeignete Geräthschaft nennt man einen Voltameter. Bei dem in Fig. 466 abgebildeten, für sehr starke Ströme berechneten Voltameter sind die Platinplatten an dicken Platindrähten befestigt, welche man in die aufgebogenen Enden zwei Linien weiter Glasröhren eine kleine Strecke luftdicht eingekittet hat. Der übrige Theil dieser Glasröhren ist mit Quecksilber gefüllt, in welches man dicke Kupferdrähte eintaucht und so die Verbindung nach Aussen vermittelt. In den Glasbehälter kommt chemisch reine Schwefelsäure, zu 1,1 bis 1,2 spec. Gew. mit reinem Wasser verdünnt.

Schliesst man dieses Voltameter durch 3 oder 4 beständige Kohlen-

Zink-Elemente, so entwickeln sich nach wenigen Minuten hinreichende Gasmengen, um dieselben messen zu können. Beide, bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck, werden sich ihrem Umfange nach genau in dem Verhältnisse zeigen, in welchem sie sich zu Wasser verbinden. Dieses Resultat wird man jedoch in der Regel nur bei Anwendung reiner Säure von der angegebenen Concentration erhalten. War die Säure z. B. bleihaltig, so schlägt sich Blei nieder und die Wasserstoffmenge erscheint vermindert. Gehalt an Kochsalz oder stärkere Concentration veranlassen eine Verminderung des Sauerstoffs. Auch die etwas grössere Auflöslichkeit des Sauerstoffs und die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd sind häufig die Ursache, dass er hinsichtlich seines chemisch proportionalen Verhältnisses zur Wasserstoffmenge merklich im Rückstande bleibt. Insbesondere ist dies der Fall, wenn man concentrirtere Säure und Ströme von geringer Stärke anwendet. Es ist in solchen Fällen rathsam, die Gase nicht an Platinplatten, sondern an Drähten sich absetzen zu lassen. — Es ist klar, dass, abgesehen von den erwähnten zufälligen Einflüssen, die aus dem Wasser ausgeschiedene Sauerstoffmenge immer genau die Hälfte vom Volumen des Wasserstoffs betragen muss. Die genaue Bestimmung des einen dieser Gase reicht also vollkommen hin, um die chemische Wirkung des Stroms beurtheilen zu können. Da nun die aus verschiedenen Ursachen möglichen und zum Theil unvermeidlichen Gasverluste den Sauerstoff am meisten treffen, so wird es in der Regel vorzuziehen sein, beide Gase, so wie die Figur andeutet, getrennt aufzufangen und das grösste Gewicht auf das Maass des Wasserstoffs zu legen.

Fig. 466.

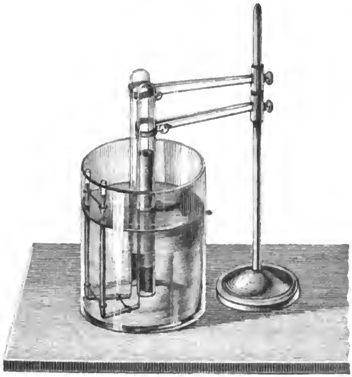


Fig. 467.

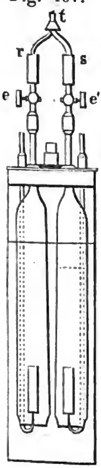
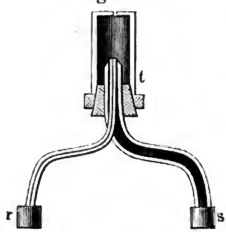


Fig. 468.



Wünscht man die entwickelten Gase noch weiter zu verwenden, so empfiehlt sich der in Fig. 467 abgebildete voltametrische Apparat, welcher

erlaubt, die beiden Gase durch Oeffnen der Hahnen *e*,*e'* austreten zu lassen, um so nach Erforderniss jedes für sich zu prüfen, oder auch mit Hülfe des Aufsatzes *rst*, der in Fig. 468 (s. S. 555) in grösserem Maassstabe abgebildet ist, beide gemengt zu benutzen.

Das elektrolytische Gesetz. — Wenn man den elektrischen Strom nöthigt, durch die Flüssigkeiten mehrerer Voltameter zu wandern, mögen diese nun unmittelbar aufeinander folgen oder an beliebigen Stellen der geschlossenen Kette eingeschaltet sein, so wird zwar im Allgemeinen durch jeden neu hinzukommenden Zersetzungsapparat die Quantität der in jedem einzelnen vorsichgehenden Zersetzung vermindert. Tritt aber überhaupt noch eine bemerkbare Gasentwickelung ein, so ist sie gleichgross in allen Messröhren. Dieses Gesetz bleibt in der Hauptsache wahr, ob die Zersetzungsstellen gleiche oder verschiedene Oberflächen bieten, ob es nur Drähte oder Platten, ob die letzteren von gleicher oder ungleicher Grösse, ob sie eben oder gebogen sind, ob sie parallel oder nicht parallel einander gegenüberstehen, ob sie die Richtung des Stroms winkelrecht oder schief durchschneiden, ob endlich die zwischen beiden Flächen befindliche flüssige Schicht eine grössere oder geringere Dicke besitzt. Vermehrt man in dem einen Voltameter durch irgend welche Einwirkung, z. B. durch Verengerung der Röhren oder Verkleinerung der Polflächen, den Leitungswiderstand, so wird die Gasentwickelung nicht nur in diesem, sondern gleichmässig in allen übrigen abnehmen. Ersetzt man das Platin im Sauerstoffrohr eines Voltameters durch Zink, so bildet dieser Apparat für sich geschlossen eine einfache Volta'sche Kette; Wasserzersetzung wird demgemäss vor sich gehen und Wasserstoff sich ansammeln, während das Zink aufgelöst wird. Gleichgültig, wie viel die Zersetzungsmenge in einer gegebenen Zeit betragen mochte, wenn dieser Apparat mit andern Voltametern in eine zusammengesetzte elektrische Kette eingeschlossen wird, so werden sich in allen Wasserstoffröhren gleichzeitig genau gleiche Gasmengen entwickeln.

Die wasserzersetzende Kraft des Stroms hat also mit seiner magnetischen Kraft das gemein, dass sie in einem jeden durch die Kette geführten Querschnitte eine gleiche Grösse besitzt.

Hatte man das unter das Sauerstoffrohr des einen Voltameters gebrachte Zink, bevor die Kette geschlossen worden, abgewogen, wägt man es nach Beendigung des Versuches wieder, und berechnet aus dem Gewichtsverluste, d. h. aus dem Gewichte des aufgelösten Zinks, sein chemisches Aequivalent in Wasserstoffgas, so ist die in dieser Weise gefundene Gasmenge (nach Abzug desjenigen Wasserstoffs, der sich in Folge unmittelbarer chemischer Einwirkung der Flüssigkeit auf das Zink in dem darüber stehenden Messrohre angesammelt haben mochte) gleich derjenigen Wasserstoffmenge, die sich in jedem einzelnen Wasserstoffrohre der Voltameter entwickelt hat. Es ist nun schon einleuchtend

und kann überdies auf dieselbe Art nachgewiesen werden, dass der Zinkverbrauch in jedem anderen wirksamen Gliede der geschlossenen Kette von gleicher Grösse gewesen sein musste. Wir dürfen daher allgemein den Satz aussprechen: Die wasserzersetzende Kraft des Stroms verhält sich wie die Menge des in jedem Elemente der Kette aufgelösten Zinks. Jede unabhängig von der Stromwirkung etwa stattfindende Auflösung des Zinks ist hierbei natürlich in Abzug zu bringen. Man erkennt sie leicht dadurch, dass wo sie sich zeigt, die Wasserstoffentwickelung an der Zinkoberfläche selbst vor sich geht. Durch die Amalgamirung der Oberfläche wird sie bekanntlich fast ganz vermieden.

Wenn man in den Kreis des elektrischen Stroms neben dem Voltameter noch andere Zersetzungszellen einschliesst, welche chemisch reine und neutrale Auflösungen von Metallsalzen, z. B. von Silber-, Kupfer-, Eisen- oder Zinksalzen enthalten, so entsteht, wie bekannt, an der elektronegativen Seite jeder Zelle ein metallischer Niederschlag. Vorausgesetzt nun, dass mit der Metallausfällung nicht zugleich Wasserstoffentwickelung eintrat, so verhält sich die Gewichtsmenge des ausgeschiedenen Metalls zur Gewichtsmenge des im Voltameter entbundenen Wasserstoffs wie das chemische Aequivalent des einen zu dem des anderen dieser Stoffe. Hatte sich aber an der Zersetzungsstelle eines dieser Metalle zugleich Wasserstoff entwickelt (was unter der Einwirkung starker Ströme in verdünnten und in sauren Salzlösungen leicht geschieht), und war derselbe aufgefangen und gemessen worden, so findet man, dass die gleichzeitig ausgefällte Metallmasse dem Unterschiede der im Voltameter und in der anderen Zeretzungszelle entbundenen Wasserstoffmenge chemisch proportional ist. Wasserfreie Elektrolyte im geschmolzenen Zustande werden gerade so wie ihre wässerigen Lösungen und nach demselben quantitativen Verhältnisse zerlegt.

Im Allgemeinen also wird derjenige elektrische Strom, welcher die Elektrolyse von 1 Aeq. Wasser zu bewirken vermag, in jeder anderen chemischen Verbindung, die er durchdringen kann, gleichfalls 1 Aequivalent derselben zersetzen; oder anders ausgedrückt: Die durch einen und denselben elektrischen Strom zerlegten Gewichtsmengen verschiedener Elektrolyte (die elektrochemischen Aequivalente) verhalten sich wie die chemischen Aequivalente. Für Ströme von verschiedener Stärke sind die Quantitäten der Zersetzung den Stromstärken proportional.

Dieses merkwürdige Gesetz wird das Faraday'sche oder gewöhnlicher das elektrolytische Gesetz genannt. Dasselbe gilt, so weit bekannt, ohne Ausnahme für Ströme von allen Stärken und selbst für die geringsten nachweisbaren Elektricitätsmengen.

Elektrische Massen, die auf die Nadel eines empfindlichen Galvanometers noch sehr auffallende Wirkungen hervorbringen, können gleichwohl, wenn man ihre zersetzende Kraft als Maassstab anlegt, so gering sein, dass es besonderer Vorkehrungen bedarf, um das Resultat ihrer

chemischen Thätigkeit wahrnehmbar zu machen. Die wichtigste dieser Vorkehrungen besteht darin, die relative Stromstärke an den Eintritts- oder Austrittsstellen des Stroms in die Zersetzungsflüssigkeit so gross wie möglich zu machen, oder was dasselbe ausdrückt, den Querschnitt des Stromleiters an denjenigen Stellen, an welchen die Zersetzung vor sich gehen soll, möglichst zu verkleinern. Denn es ist einleuchtend, dass alle solche Umstände, welche den Erfolg der Zersetzung sichtbar machen können, z. B. Bildung von Gasblasen, Aenderung der Oberflächenbeschaffenheit, der Farbe an der Zersetzungsstelle u. s. w., dann am deutlichsten hervortreten müssen, während diejenigen Einflüsse, die das quantitative Verhältniss der ausgefällten Stoffe zu vermindern trachten, wie Auflöslichkeit, Wegführung durch Oxydation u. s. w., an Macht verlieren.

Um z. B. die durch geringe Elektricitätsmengen bewirkte Wasserzersetzung zu zeigen, gebraucht man als Pole die sogenannten Wollaston'schen Spitzen. Ein sehr feiner Platindraht wird an dem einen Ende eines doppeltschenklig gebogenen Glasrohres eingeschmolzen, dann dessen äusserer Theil hart an dem Glase abgeschnitten und so abgefeilt, dass nur noch seine Querschnittsfläche als Austrittspforte für die Elektricität übrig bleibt. Beide Schenkel des Glasrohres sind mit Quecksilber gefüllt, durch welches die Fortleitung nach der anderen Seite geschieht. Werden zwei solche Spitzen in ein Wassergefäss getaucht, dann die eine mit dem positiven, die andere mit dem negativen Conductor einer Elektrisirmaschine in leitende Verbindung gesetzt, so bemerkt man die Gasentwickelung an beiden Polpunkten, so lange die Maschine gedreht wird, und selbst dann, wenn sie nur eine ganz geringe Ausgiebigkeit besitzt. Eine sehr kräftige Maschine von 32 Pariser Zoll Durchmesser der Glasscheibe lieferte auf diese Weise in Zeit von 3 Stunden 42,5 Cubikmillimeter Wasserstoffgas. Um diese Zersetzungsmenge bis zu 1 Milligramm = 11163 Cubikmillimeter zu vermehren, hätte es der Zeit von 787 Stunden, d. h. mehr als einen vollen Monat ununterbrochenen Drehens (und unter der Voraussetzung stets gleichbleibender Ausgiebigkeit) bedurft. Dasselbe Resultat kann durch einen galvanischen Strom, der die Nadel einer Tangentenbussole von 1 Decimeter Radius um 45^0 ablenkt, in einer halben Minute hervorgebracht werden. Dieses Beispiel giebt eine deutliche Vorstellung, wie ausserordentlich weit die durch ihre starke Spannung so sehr auffallende Maschinenelektricität, bezüglich auf Quantität hinter derjenigen der galvanischen Kette zurückbleibt.

Das Galvanometer als Maass elektrochemischer Zersetzungen. — Es ist schon hervorgehoben worden, dass die chemisch zersetzende Kraft des Stromes von seiner Stärke abhängig ist. Indem man gleichzeitig mit einer Zersetzungszelle ein Galvanometer, z. B. die Tangentenbussole, in eine beständige Kette einschaltete und Ströme von gewisser Stärke, die von einem Versuche zum anderen geändert wurde,

während der ganzen Dauer eines jeden Versuches mit Hülfe des Regulators unverändert erhielt, gelangte man zu dem merkwürdigen Resultate, dass die chemische Wirksamkeit der Kette gleichen Schritt hält mit ihrer magnetischen Wirksamkeit. Da nun die Stromstärke, mit der Tangentenbussole gemessen, den Tangenten der Ablenkungsbögen proportional ist, so ergiebt sich dieselbe Proportionalität auch für die chemische Wirksamkeit der Ströme. Hat man demnach in dem Schliessungsbogen einer constanten Kette eine Tangentenbussole aufgestellt, so giebt die Tangente der Ablenkung, multiplicirt mit der Wirkungszeit, einen proportionalen Ausdruck für die Grösse des Zinkverbrauchs, für die Menge des gebildeten Wasserstoffs und im Allgemeinen für den Erfolg der chemischen Thätigkeit in dieser Kette.

Dieser proportionale Ausdruck kann aber auch ein absoluter werden, wenn die einer gewissen Ablenkung der Nadel entsprechende Wasserstoffbildung, oder für den Fall sehr schwacher Ströme, besser die Menge des ausgefällten Silbers recht genau bestimmt worden ist. Angenommen, für ein gewisses Galvanometer habe man gefunden, dass in einer Secunde und unter dem Einflusse der Kraft $1 = tang.\, 45^0$ eine Wasserstoffmenge von a Gramm entwickelt werde, so ist die für einen beliebigen Ablenkungsbogen α in der Zeit t erfolgende chemische Thätigkeit durch die Gleichung $w = a\,.\,t\,.\,tang\,\alpha$ gegeben. w bezeichnet zwar zunächst eine Wasserstoffmenge. Um die Menge des durch denselben Strom und in derselben Zeit aufgelösten oder ausgefällten Zinks, Kupfers, Silbers u. s. w. zu bestimmen, bedarf es nur, a mit dem Mischungsgewichte des betreffenden Stoffes zu multipliciren.

Die Grösse a ändert sich natürlich von einem Messinstrumente zum anderen. Aber einmal für verschiedene Galvanometer ermittelt, sind dieselben eben dadurch untereinander vergleichbar gemacht.

Diejenige Elektricitätsmenge, welche erfordert wird, um die Gewichtseinheit Wasserstoff, z. B. 1 Milligramm auszuscheiden, nennt man das chemische Aequivalent der Elektricität. So oft diese Elektricitätsmenge in Umlauf gesetzt worden ist, gleichgültig in welcher Zeit, ebenso oft hat sich aus Wasser, durch welches der Strom ging, 1 Milligramm Wasserstoff und 8 Milligramm Sauerstoff, aus einer Kupferlösung 31,7 Kupfer, aus einer Silberlösung 108,1 Silber und im Allgemeinen aus jeder zersetzbaren Flüssigkeit, die man der Einwirkung des Stromes unterwarf, ein Aequivalent-Gewicht eines jeden ihrer binären Bestandtheile aussondern müssen.

Bezogen auf eine Tangentenbussole von 1 Decimeter Radius des einfachen Ringes und auf die Stromstärke $1 = tang.\, 45^0$, wird 1 Milligramm $=$ 11,1634 Cubikcentimeter Wasserstoffgas von 0^0 Temperatur und 336,9‴ Druck in 32,3 Secunden elektrolytisch gebildet. Für einen beliebigen anderen Kreisstrom, dessen Radius $= r$ und dessen Stärke

$= tang. \alpha$, findet man daher die Zeit, in welcher 1 Aeq. Elektricität in Circulation kommt, also 1 Milligramm Wasserstoff ausgeschieden wird:

$$t = \frac{32,3}{r\ tang.\ \alpha}.$$

Aufgabe: Es soll während der Zeit einer Minute eine gewisse Menge Wasserstoffgas elektrolytisch dargestellt werden. Wie viel beständige Kohlen-Zink-Elemente sind dazu erforderlich, wenn dieselben in möglichst vortheilhafter Weise combinirt werden. Wir haben nach S. 536 die Stromstärke $Q = \frac{n K}{l + \frac{n^2 r}{a}}$, wenn a die Anzahl der Elemente und n die Zahl der Kettenglieder vorstellt. Dieser Werth von Q wird ein Maximum für $l = \frac{n^2 r}{a}$ oder $a = \frac{n^2 r}{l}$.

Die Bedingungen, von welchen dieses Maximum abhängt, erleiden keine wesentlichen Veränderungen, wenn von der elektromotorischen Kraft $n K$ die Polarisation der Voltameterplatten in Abzug gebracht wird. Es ist in diesem Falle:

$$Q = \frac{n K - P}{l + \frac{n^2 r}{a}},$$

und für die Bedingung der grössten Stromstärke:

$$Q = \frac{n K - P}{2 l} \quad \text{und} \quad a = \frac{n^2 r}{l} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (I)$$

Nach dem Vorhergehenden wird bei der Stromstärke 1, bezogen auf einen Kreisstrom von 2 Decimeter Radius, in 16,15 Secunden 11,16 CC. H, demnach in einer Minute 41,47 CC. H entwickelt. Die ausgeschiedene Menge verhält sich im Allgemeinen wie die Stromstärke; für die Stromstärke Q hat man daher die Wasserstoffmenge:

$$W = 41,47\ .\ Q = \frac{41,47\ (n K - P)}{l + \frac{n^2 r}{a}},$$

folglich auch, wenn Q seinen Maximumswerth erreicht hat:

$$W = \frac{41,47\ (n K - P)}{2 l},$$

woraus sich dann weiter ergiebt:

$$n = \frac{\frac{2 l W}{41,47} + P}{K} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (II)$$

Aus dieser Gleichung in Verbindung mit Gleichung (I) lässt sich die Anzahl erforderlicher Elemente, sowie die Art ihrer Zusammenstellung herleiten.

Angenommen, die verlangte Wasserstoffmenge soll 100 CC. pro Minute betragen. Man habe das Voltameter mit verdünnter Schwefel-

säure von 0,2 bis 0,3 gefüllt und die Platten platinirt. Durch Vorversuche sei gefunden worden: $K = 3{,}546$; $P = 5{,}175$; $r = 1{,}2$, und endlich der Widerstand des Schliessungsbogens, welcher aus dem der Flüssigkeit des Voltameters und dem der Verbindungsdrähte zusammengesetzt ist: $l = 9{,}07$ Windungen des Regulators.

Man erhält unter diesen Voraussetzungen $n = 13{,}8$ und $a = 25{,}2$. D. h. die Kette soll aus 13 bis 14 Gliedern bestehen, jedes aus zwei Elementen gebildet. Nimmt man 26 Elemente, je zwei zu einem Kettengliede geordnet, so werden in jeder Minute 100,6 CC. Wasserstoffgas gewonnen. Man überzeugt sich leicht, dass dies die grösste Gasmenge ist, welche mit 26 Elementen unter den gegebenen Umständen erreicht werden kann.

Wollte man dieselbe Rechnungsmethode auf die Gewichtsmenge des Wasserstoffs oder eines beliebigen anderen elektrisch ausfällbaren Körpers in Anwendung bringen, so würde nur erforderlich sein, die Zahl 41,47 in Formel (II) durch 11,16 zu dividiren und den Quotienten mit dem Aequivalent-Gewichte des betreffenden Stoffes zu multipliciren.

Da in derselben Zeit, in welcher aus verdünnter Schwefelsäure 1 Milligramm Wasserstoff abgesondert wird, durch einen Strom von gleicher Stärke ein Aequivalentgewicht eines beliebigen anderen Elektrolyten in seine Bestandtheile zerlegt werden kann, so bietet die Tangentenbussole ein sehr bequemes Hülfsmittel, beliebige elektrochemische Zersetzungen in ihrem Gange aufs Genaueste zu verfolgen. Man setze in der Formel $t = \frac{32{,}3}{r\ tang.\ \alpha}$ die Zeit $t = 1$ Secunde, so bezeichnet $tang.\ \alpha = \frac{32{,}3}{r}$ die Tangente desjenigen Ablenkungsbogens der Nadel, bei dessen Eintreten in jeder Secunde ein Aequivalentgewicht des vom Strome durchflossenen Elektrolyten zur Zersetzung gelangt, z. B. a Milligramme, wenn a das Aequivalent des betreffenden Elektrolyten bezeichnet. Einer beliebigen anderen Ablenkung φ der Nadel wird daher die Zersetzungsmenge $p = \frac{a\ tang.\ \varphi}{tang.\ \alpha} = \frac{a\,.\,r\,.\,tang.\ \varphi}{32{,}3}$ entsprechen. Auf diese Weise lässt sich durch einen Blick auf das Galvanometer das quantitative Resultat des chemischen Vorganges in jedem Augenblicke beurtheilen. Den in dem Ausdrucke für p vorkommenden Divisor 32,3 darf man indessen nur als beispielsweise gewählt oder als eine erste Annäherung betrachten. Denn da die Grösse der Ablenkung einer gegebenen Galvanometernadel nicht nur von der Stromstärke, sondern auch von der Richtungskraft des Erdmagnetismus abhängt, so wird ein und dieselbe Tangentenbussole an verschiedenen Orten oder auch an demselben Orte zu verschiedenen Zeiten möglicherweise einer ungleichen Anzahl Secunden bedürfen, um jedesmal bei ein und demselben Ablenkungsbogen 1 Aequivalent Elektricität durchzulassen. Zum Zwecke eines genauen Anhaltes wird daher die Zeit der elektrolytischen Aus-

scheidung von 1 Milligramm Wasserstoffgas nicht nur für jedes besondere Instrument, sondern auch für jeden Ort, und streng genommen sogar an ein und demselben Orte von Zeit zu Zeit aufs Neue bestimmt werden müssen.

Mit Hülfe eines starken elektrischen Stromes hat bekanntlich H. Davy die metallischen Grundlagen der Alkalien entdeckt. Um z. B. das Kalium zu reduciren, wurde Kalihydrat, das in einer Platinschale lag, mit wenig Wasser befeuchtet und damit die Spitze eines Platindrahtes in Berührung gebracht, der zum negativen Pol einer galvanischen Kette leitete, deren positiver Pol mit der Platinschale in Berührung stand. Um die Platinspitze bildete sich das Kalium in kleinen, Quecksilber ähnlichen Kugeln, die aber bei der Berührung mit Luft meistens gleich wieder zu Aetzkali verbrannten. Auf ähnliche Weise lassen sich Calcium, Strontium, Baryum aus den mit Salzsäure angesäuerten, kochend heissen, concentrirten Lösungen ihrer Chlorüre in kleinen Mengen reduciren. Der Platindraht wird, bevor man seine Spitze eintaucht, amalgamirt. Am leichtesten gelingt die Reduction mit dem Baryum, schwieriger mit Calcium, da sich die Polspitze bald mit einer Kruste Kalkerde überzieht, die den Strom unterbricht. Man muss daher, um nur einigermaassen erhebliche Mengen des Metalls zu erhalten, sehr häufig die rasch getrocknete Kruste vom Drahte abstreifen und diesen von Neuem amalgamiren.

Man bedarf bei Reductionsversuchen dieser Art möglichst concentrirter Flüssigkeiten, starker Ströme und einer kleinen Polfläche, weil es unter diesen Bedingungen am sichersten gelingt, die Oxydation der durch den Strom bereits ausgeschiedenen Metalltheile während der Fortdauer des Versuches zu verhindern oder doch aufzuhalten, so lange, bis sich eine gewisse Menge davon ansammeln konnte. Da durch kleine Polflächen der Leitungswiderstand, wie man weiss, bedeutend vergrössert wird, so muss zugleich eine solche Einrichtung getroffen werden, dass der positive Pol, an dem sich Sauerstoff oder Chlor abscheidet, eine möglichst grosse Oberfläche erhalten kann. Durch diese Vorsicht wird es möglich, schon mit wenigen beständigen galvanischen Paaren kräftige Reductionswirkungen hervorzubringen.

Eine als sehr zweckmässig erkannte Einrichtung der Zersetzungszelle ist die folgende: Als positiver Pol dient die innere leitende Hohlfläche eines in einem Porcellantiegel stehenden, mit Salzsäure angefüllten, im Wasserbade heiss erhaltenen Kohlentiegels. Eine kleine in demselben stehende poröse Thonzelle ist zur Aufnahme der Zersetzungsflüssigkeit bestimmt; in die letztere taucht endlich als negativer Pol nach Befinden ein schmaler Streifen oder ein Draht von Platin. Bringt man in die Thonzelle concentrirte Lösungen, z. B. von Chrom- oder Manganchlorür, so ist es leicht, schon unter der Einwirkung von vier Bunsen'schen Paaren, in kurzer Zeit ziemlich grosse Stücke dieser Metalle chemisch rein darzustellen.

Einige unter den alkalischen und Erdmetallen bilden leicht schmelzbare Chlorüre, welche sich vorzugsweise zu Reductionsversuchen auf elektrolytischem Wege eignen. Um z. B. Magnesium aus Chlormagnesium darzustellen, wird dieses Salz in einem ungefähr $3^1/_2$ Zoll hohen, 2 Zoll weiten Porcellantiegel (Fig. 469) geschmolzen, der durch ein bis zu seiner halben Tiefe hinabreichendes Diaphragma (das aus einem dünnen Porzellandeckel hergestellt sein kann) in zwei Hälften getheilt ist, in deren einer das abgeschiedene Chlor aufsteigt und von dem in der anderen abgesetzten Magnesium fern gehalten wird. Der Tiegel wird mit dem aus einem gewöhnlichen Ziegelstein gefeilten doppelt durchbohrten Deckel (Fig. 470) bedeckt, durch dessen Löcher die aus Bunsen'scher Kohle zurechtgefeilten Pole *c*, *c* der Batterie in die schmelzende Salzmasse der beiden Abtheilungen hinabreichen. Zur Befestigung der Kohlenpole im Deckel dienen die Kohlenkeile *d*, *d*, zwischen welchen man auch die beiden Platinstreifen zur Zu- und Ableitung des Stromes einklemmt. Da das sich absetzende Metall leichter ist als die fliessende Salzmasse, sich also an die Oberfläche begeben und daselbst verbrennen würde, so giebt man dem negativen Pole eine etwas gekrümmte Gestalt und auf der concaven Seite sägenförmige Einschnitte, in welchen sich dann das Metall ansammelt.

Fig. 469.



Fig. 470.



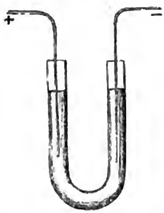
Nach derselben Methode lässt sich das Aluminium aus dem schon unter 200° C. schmelzbaren Doppelsalze des Chloraluminiums mit Chlornatrium reduciren. Da sich das Metall bei dieser niederen Temperatur pulverförmig ausscheidet, so trägt man während der Elektrolyse allmälig so viel pulverisirtes geschmolzenes Kochsalz in die Mischung ein, dass sich die Temperatur endlich beinahe zum Schmelzpunkte des Silbers steigert. Dadurch sammelt sich das Aluminium innerhalb der Salzmasse zu grossen regulinischen Kugeln.

Secundäre chemische Wirkungen. — Der reine Effect der elektrochemischen Zersetzung wird vielfach durch secundäre Einflüsse verändert und getrübt, so dass es häufig den Anschein hat, wie wenn die Quantität der Zersetzung der Menge verwendeter Elektricität nicht proportional sei. Befindet sich z. B. in den verschiedenen Gefässen einer Volta'schen Bechersäule verdünnte Schwefelsäure, die in dem einen mehr mit Salpetersäure, oder mit Zinkvitriol oder Kupfervitriol vermischt ist, so wird in denselben eine anscheinend ungleiche Zersetzung, nämlich eine ungleich starke Gasentwickelung eintreten. Nur alkalische Salze, deren Säuren nicht zugleich Oxydationsmittel sind, der

36*

Zersetzungsflüssigkeit beigemengt, lassen das Verhältniss des gebildeten Wasserstoffs zur Menge der in Bewegung gesetzten Elektricitätsmenge ganz ungestört. Man muss annehmen, dass die alkalischen Metalle, wenn sie auch durch den Strom aus ihren Verbindungen in gleicher Weise wie Wasserstoff und wie die schweren Metalle ausgeschieden werden, sich doch auf Unkosten des vorhandenen Wassers sogleich wieder oxydiren.

Fig. 471.



Von dieser Vorstellung ausgehend, erklärt man sich leicht den folgenden Versuch. Man bringe in ein doppeltschenkliges Rohr (Fig. 471) eine neutrale Salzlösung, z. B. schwefelsaures Kali, das mit Veilchensyrup blau gefärbt ist, und verbinde diese Flüssigkeit durch eingetauchte Platindrähte mit den Polen einer Batterie. Die Gasentwickelung wird alsbald vor sich gehen. Zugleich wird man nach kurzer Zeit bemerken, dass die das positive Drahtende umgebende Flüssigkeit eine rothe, die das negative Drahtende umgebende Flüssigkeit eine grüne Farbe annimmt; zum Beweise, dass freie Säure und freies Kali entstanden ist. Beide lassen sich quantitativ ermitteln, wenn man den Zersetzungsapparat durch eine poröse Wand in zwei oder besser durch zwei poröse Wände in drei gesonderte Zellen abtheilt, die übrigens mit derselben Lösung eines Neutralsalzes angefüllt werden. Es ist auf diese Weise gefunden worden, dass die Gewichtsmenge des zersetzten Salzes bei verschiedenen Versuchen wechseln kann, dass sie aber niemals diejenige Grösse überschreitet, wobei sie ein Aequivalent ist des in derselben Flüssigkeit gleichzeitig frei gewordenen Wasserstoffs, dessen Volumen wieder dem während derselben Zeit und durch denselben Strom in einem Voltameter entbundenen Wasserstoffe gleichkommt. Wollte man nun annehmen, dass die Gasentwickelung nur von einer elektrischen Wasserzersetzung abstamme, und dass derselbe Strom zugleich das Salz in Säure und Alkali zerlegt habe, so würde man auch die Folgerung zulassen müssen, dass ein und derselbe Strom, der in verdünnter Schwefelsäure, in den Auflösungen der Salze schwerer Metalle, sowie aus den durch Schmelzen flüssig gewordenen Elektrolyten eine feste chemische Zersetzung bewirkt, in den Lösungen alkalischer Salze neben dieser festen Zersetzung auch noch eine chemische Zersetzung in wechselndem Verhältnisse bis zum doppelten Betrage seines Aequivalentes hervorzubringen vermöge. Dieser Widerspruch löst sich in sehr einfacher Weise durch die Voraussetzung, dass die Säure- und Alkalibildung nur in indirecter Beziehung zum elektrolytischen Vorgange steht und davon abhängig ist, dass der ausgefällte elektropositive Bestandtheil K das Wasser zersetzt, der elektronegative Bestandtheil SO_4 aus seinen Verbindungen ausgesondert, alsbald in Sauerstoff und Schwefelsäure zerfällt.

Aehnliche Wirkungen, wiewohl in minder auffallendem Grade, kom-

men auch bei den Lösungen solcher schweren Metalle vor, die wie Mangan und Eisen die Fähigkeit besitzen, sich auf Kosten des Wassers zu oxydiren. Aus diesem Grunde hält es schwer, diese Metalle aus ihren wässerigen Lösungen vollkommen frei von Beimengungen ihrer Oxyde zu gewinnen.

Aus sehr verdünnten Lösungen erhält man gewöhnlich von keinem Metalle rein metallische Niederschläge, sondern, je nach dem Grade der Verdünnung, ein Gemenge von Metall und Metalloxydhydrat oder auch nur das letztere. Zugleich entwickelt sich Wasserstoffgas. Die Menge des letzteren vermehrt um einen, dem des rein metallischen Niederschlages proportionalen Antheil, entspricht der zersetzenden Kraft der bewegten Elektricität. Das Auftreten des Metalloxydhydrats ist nur eine Folge des allmäligen Verschwindens seines Auflösungsmittels und somit eine von der Elektrolyse nur indirect abhängige Erscheinung.

Eine andere Art secundärer Erscheinungen, welche die Elektrolyse begleiten, beruht auf dem hohen Grade der Verbindungsfähigkeit, den die durch den Strom getrennten Bestandtheile einer Verbindung im Augenblicke ihrer Abscheidung besitzen, einer Eigenschaft, wodurch unter günstig geleiteten Umständen die schwächsten Verwandtschaften zur Geltung gebracht werden können. Die Eigenschaft des Wasserstoffs als Reductionsmittel, sowie die des Sauerstoffs als Oxydationsmittel werden dadurch in überraschender Weise erhöht. Man sollte erwarten, dass der Strom, während er durch eine Flüssigkeit geht, auf alle elektrisch zersetzbaren Körper, die er darin vorfindet, einwirken, dass z. B. aus einer wässerigen Lösung ein Gemenge der darin aufgelösten Metalle zu gleicher Zeit mit Wasserstoff ausgefällt werden müsse. Gleichwohl findet man, dass diejenigen Bestandtheile einer Lösung, welche die geringsten Verwandtschaften besitzen, immer vorzugsweise auftreten. Enthält z. B. verdünnte Schwefelsäure auch nur wenige Spuren von Blei, so zeigt sich dasselbe sehr bald an dem negativen Pole. — Aus einer Flüssigkeit, die Eisen, Zink und Kupfer enthält, wird das letzte dieser Metalle, so lange es in beträchtlicher Menge vorhanden ist, fast chemisch rein ausgefällt; aus concentrirten, neutralen und sauren Lösungen sogar ohne Wasserstoffentwickelung. Nur unter dem Einflusse sehr starker Ströme oder bei grosser Verdünnung zeigen sich auch Gasblasen in geringer Menge. Aus neutralen oder nur wenig sauren Lösungen des Eisens und Zinks werden bei hinlänglicher Concentration nur diese Metalle, dagegen aus den Lösungen der alkalischen und Erdsalze vorzugsweise nur Wasserstoff ausgeschieden. Bietet man dem Strom als negativen Pol eine Quecksilberoberfläche, so treten alsbald auch diese leichter oxydablen Metalle in Form von Amalgamen auf.

Zink, Kupfer, Silber und andere Metalle, wenn sie durch Ströme von mässiger Stärke und ohne gleichzeitige Wasserstoffentbindung ausgefällt werden, bedecken die Polplatte mit einem ganz gleichförmigen,

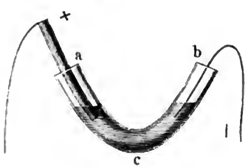
zusammenhängenden und dichten Ueberzuge. Hierauf beruht die Galvanoplastik, oder die Methode, die Oberfläche von Metallen und anderen Körpern, auf elektrischem Wege mit Kupfer, Silber, Gold zu überziehen.

Die meisten Metalle, sogar Kupfer, Quecksilber, Silber, wenn sie als Ausgangspunkte für die positive Elektricität dienen, oxydiren sich, selbst auf Unkosten von chemisch reinem Wasser. Nur Platin und Gold widerstehen diesem Einflusse. Stellt man als Pole einer Kette zwei Kupferplatten in einer Kupferlösung oder zwei Silberplatten in einer Silberlösung einander gegenüber, so erhalten diese Flüssigkeiten während der Fortdauer des Stromes ihren Concentrationsgrad unverändert, weil an dem positiven Pole eine ebenso grosse Metallmenge aufgelöst wird, als sich an dem negativen Pole niederschlägt.

Die Sauerstoffentwickelung am positiven Pole giebt sehr leicht die Veranlassung zur Bildung von Hyperoxyden. Von der Erzeugung des Wasserstoffhyperoxyds an dieser Stelle ist bereits die Rede gewesen. Wahrscheinlich ist auch das durch seinen eigenthümlichen Geruch auffallende Ozon nur eine höhere Oxydationsstufe des Wassers. Aus Bleilösungen wird braunes Bleihyperoxyd, aus Manganlösungen Manganhyperoxyd an dem positiven Pole abgeschieden. Die Spitze eines Platindrahtes als + Pol einer Kette bildet auf diese Weise ein sehr empfindliches Reagens auf Blei und Mangan.

Mit Hülfe der oxydirenden Kraft des positiven Pols einer kräftigen Kette gelingt es sehr leicht, Eisensäure darzustellen. Man fülle ein gebogenes, zwei Centimeter weites Glasrohr (Fig. 472) mit einer ziemlich concentrirten Lösung von ätzendem Kali. Bei *a* werde als + Pol einer Säule von 12 Zinkkohlenpaaren ein Stab von Gusseisen (z. B. ein alter Roststab), bei *b* als — Pol ein Platinstreifen eingetaucht. Die rothe Lösung des eisensauren Salzes bildet sich nach wenigen Minuten.

Fig. 472.



Auch die wässerigen Lösungen solcher chemischer Verbindungen, welche Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff als Bestandtheile enthalten, bieten zahlreiche Beispiele der mächtigen oxydirenden Wirksamkeit des elektrolytischen Sauerstoffs. So die Valeriansäure, die Essigsäure, die Buttersäure.

Modificationen ähnlicher Art, wie durch den Sauerstoff, werden durch Chlor und andere elektronegative Elemente im Augenblicke ihrer Ausscheidung durch den elektrischen Strom bewirkt. So erhält man bei der Elektrolyse einer Salmiaklösung, wenn die Pole durch eine poröse Wand getrennt sind, am negativen Pole zwar Wasserstoff und Ammoniak, aber am positiven kein Chlor, sondern Chlorstickstoff in kleinen,

leicht explodirenden Tröpfchen. In einer Lösung von Chlorkalium entsteht am negativen Pole freies Aetzkali, an dem in einer besonderen Zelle befindlichen positiven Pole chlorsaures und selbst überchlorsaures Kali zugleich mit Salzsäure.

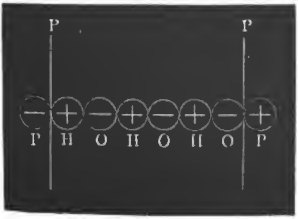
Cyankalium verwandelt sich unter gleichen Umständen in cyansaures Kali.

Erklärung der Elektrolyse. — Es ist gezeigt worden, dass ungleichartige Stoffe im Augenblicke der Berührung in entgegengesetzt elektrische Zustände gelangen, die sich, so lange die Berührung währt, unveränderlich erhalten. Dieser Satz gilt nicht nur für grosse Berührungsflächen, sondern auch für jeden einzelnen Berührungspunkt zweier Körper. Es ist daher die Folgerung gestattet, dass selbst die kleinsten Elementarbestandtheile elektrolysirbarer Verbindungen bleibend mit entgegengesetzten Elektricitäten behaftet sind. Diese beiden Fluida waren durch die wechselseitige Einwirkung, welche im Augenblicke des Zusammentretens der Bestandtheile einer sich bildenden chemischen Verbindung stattfindet, ausgeschieden worden, ohne übrigens dadurch von ihrer, das Wesen der elektrischen Flüssigkeiten bezeichnenden Fähigkeit verloren zu haben, bis zu einer gewissen Grösse elektrischer Differenz, welche für je zwei gegebene, verschiedenartige Elemente bleibend und ganz unveränderlich ist, sich wechselseitig zu binden.

In diesem Sinne ist z. B. in dem Wasser jedes Atom Wasserstoff dauernd mit $+ E$, der zugehörige Sauerstoff mit einem gleich grossen Antheile $- E$ behaftet. Beide Elemente, betrachtet in ihrer elektrischen Beziehung zueinander, bilden daher ein elektromotorisches Paar und besitzen einen bestimmten Spannungsunterschied oder eine elektrische Differenz.

Gelangt das Wasser oder irgend ein anderer Elektrolyt im flüssigen Zustande in den Kreis des elektrischen Stromes, so werden die beiden Elemente, je nach deren besonderer elektrischer Beschaffenheit, von den eingetauchten Polplatten, z. B. Platinplatten, ungleich angezogen, und die leicht beweglichen Theile dadurch genöthigt, sich nach einer im Voraus bestimmbaren Weise, nämlich in der Richtung der chemischen Zersetzung zu ordnen. Z. B. die mit $- E$ behafteten Sauerstoffatome des Wassers wenden sich gegen den positiven Pol, die Wasserstoffatome gegen den negativen. Jedes in dieser Weise (Fig. 473) geordnete Element tritt in ganz gleiche Beziehung zu dem einen oder anderen der ihm benachbarten ungleichartigen Elemente; es kann ebensowohl mit dem einen, wie mit dem anderen verbunden betrachtet werden.

Fig. 473.



In eine ähnliche Beziehung gelangen die äussersten Sauerstoff- und Wasserstoffatome zu denjenigen Punkten der eingetauchten Platinplatten, womit sie in Berührung kommen. Die — E der Sauerstofftheile, so weit sich diese an die positive Platinplatte anlehnen können, bindet bis zur Grenze der zwischen Platin und Sauerstoff möglichen elektromotorischen Thätigkeit einen entsprechenden Theil der $+ E$ des Platins. Ebenso wird an der anderen Polplatte — E durch die $+ E$ der anlehnenden Wasserstofftheile, so weit es die zwischen Platin und Wasserstoff stattfindende elektrische Differenz erlaubt, gebunden. So entstehen im Kreise der geschlossenen Kette zwei neue elektromotorische Paare, die polarisirten Platten, welche der ursprünglich thätigen Kraft entgegenwirken und daher einen Theil derselben aufheben. Die Grösse dieser Gegenkräfte zusammengenommen kann jedoch höchstens die Summe der von den elektrischen Erregungen des Platins durch Sauerstoff und des Wasserstoffs durch Platin abhängigen Spannungsunterschiede erreichen. Ist die ursprüngliche Kraft der Kette grösser, so wird ein Strom durch die ganze Grösse dieses Uebergewichtes in Bewegung gesetzt. Ist die ursprüngliche Kraft geringer, so verschwindet die elektrische Strömung gleichwohl nicht ganz und gar, d. h. die Gegenkraft nähert sich zwar der Grenze des elektrischen Gleichgewichtes, ohne jedoch dieselbe jemals ganz erreichen zu können; denn ein Theil der an den Metallflächen verdichteten Gase tritt jeden Augenblick in die Flüssigkeit zurück, und dieser Verlust kann nur durch die Fortdauer des Stromes und der Zersetzung immer wieder ausgeglichen werden.

Die Zersetzung, in ihrer ursprünglichen Richtung einmal eingeleitet, dauert daher fort, wenn auch in gewissen Fällen mit stufenweise abnehmender und zuletzt bis zu einem sehr kleinen Bruchtheile verminderter Stärke. Die positive Platte äussert später, ähnlich wie im ersten Augenblicke der Schliessung, eine Anziehung gegen das elektronegative Element (z. B. gegen die Sauerstoffatome), die negative Platte eine Anziehung gegen das elektropositive Element der flüssigen Verbindung. Der positive Pol umgiebt sich daher mit einer neuen Schicht von Sauerstofftheilchen. Diese kommen, wenn die Platinfläche bereits dicht mit Sauerstoff überzogen war, unmittelbar nicht mit Platin, sondern mit den schon früher abgelagerten Sauerstofftheilen, also mit gleichartigem Stoffe in Berührung. Nichts hindert in diesem Falle den wirklichen Uebertritt ihrer — E zu einem entsprechenden Theile von $+ E$ der Polplatte, sowie die wechselseitige Ausgleichung dieser Fluida. So gelangt der Sauerstoff aus dem Erzeugungszustande, in welchem er mit — E beladen war, in den natürlichen oder unelektrischen Zustand und kann, wenn in hinlänglicher Menge abgeschieden, sich gasförmig entwickeln. In ganz ähnlicher Weise verhalten sich die Wasserstoffatome und allgemein die elektropositiven Atome der Flüssigkeit am negativen Pole.

Nach dieser Vorstellungsweise ist die Fortleitung der Elektricität durch eine flüssige und elektrisch zersetzbare chemische Verbindung

nichts Anderes als eine Uebertragung der ursprünglich in einem jeden ihrer Elemente enthaltenen Elektricitätsmenge von Atom zu Atom, und man begreift die Nothwendigkeit einer Proportionalität der bewegten Elektricitätsmenge mit der Quantität der Zersetzung.

Soll im Verlaufe dieses Vorganges das eine Element der in Zersetzung begriffenen chemischen Verbindung, z. B. der Wasserstoff der Schwefelsäure, d. h. der Verbindung $SO_4 + H$, durch ein anderes elektropositives Element, z. B. durch Zink, vertreten werden, so ist es einleuchtend, dass für die Bedingung einer Erhaltung des elektrischen Gleichgewichtes die in die Verbindung eingehende Zinkmenge genau dieselbe Menge des positiven Fluidums zubringen muss, welche mit dem ausgeschiedenen Wasserstoff entführt worden war. Es ist dieselbe Elektricitätsmenge, welche in der Verbindung $SO_4 + Z$ auf dem Zink in Folge des Contactes sich angehäuft vorfindet. Elektrisch äquivalente Gewichte verschiedener Stoffe müssen daher in ihren Verbindungen gleiche Mengen von Elektricität im gebundenen Zustande enthalten. Es ist nur eine einfache Folgerung aus diesem Satze, dass die Bestandtheile analoger Verbindungen durch die Elektrolyse und unter der Einwirkung desselben Stromes in chemisch proportionalen Verhältnissen ausgeschieden werden müssen.

Elektrodynamische Vertheilung (Induction).

Volta-elektrische Induction. — Jeder elektrische Strom, der an einem Leiter der Elektricität vorübergeht, bewirkt in demselben im Augenblicke seines Entstehens oder Anwachsens und ebenso im Augenblicke seiner Abnahme und seines Verschwindens eine Störung des elektrischen Gleichgewichtes und das Auftreten eines Stromes von sehr kurzer Dauer.

Dieser Vorgang wird elektrodynamische Vertheilung (Induction) genannt. Mit Beziehung darauf nennt man den aus einem Elektromotor unmittelbar sich ergiessenden, d. h. den zuerst vorhandenen oder primären Strom, häufig den vertheilenden (inducirenden) Strom. Der Draht, durch welchen er läuft, heisst Inductor. Der durch das gestörte Gleichgewicht erzeugte, also mittelbare oder secundäre Strom wird Vertheilungsstrom, auch inducirter oder Inductionsstrom genannt.

Die Entstehung und Richtung inducirter Ströme bindet sich an folgende Regeln:

Laufen zwei isolirte Drähte parallel nebeneinander her, sind z. B. beide nebeneinander um eine Rolle gewickelt, oder liegen zwei Drahtrollen mit wohl isolirten Windungen neben- oder auch übereinander, und lässt man durch den einen dieser Drähte (*a*) einen elektrischen Strom gehen, während die Enden des anderen (*b*) unmittelbar oder mit-

telbar, etwa durch Einschluss eines Galvanometerdrahtes, verbunden sind, so wird in dem Leiter *b* ein Strom hervorgerufen, dessen Richtung derjenigen des inducirenden (primären) Stromes entgegengesetzt ist. Das Gleichgewicht stellt sich aber alsbald wieder her, die Galvanometernadel kehrt zur früheren Stellung zurück und weicht aus derselben, so lange der ursprüngliche Strom mit unveränderter Stärke fortdauert, nicht wieder ab.

Vermehrt man jedoch, ohne die Kette zu öffnen, die Stärke des ursprünglichen Stromes, z. B. durch Herausnehmen eines Theiles der Drahtlänge, so wird die Nadel von Neuem in gleichem Sinne wie vorher abgelenkt. Diese Einwirkung währt nur so lange, als der inducirende Strom an Stärke zunimmt.

Vermindert sich der inducirende Strom oder verschwindet er ganz, unterbricht man z. B. die primäre Kette, so entsteht in dem Nebendrahte ein neuer Strom von kurzer Dauer, dessen Richtung aber jetzt mit derjenigen des erzeugenden Stromes übereinstimmt.

Durch abwechselndes Schliessen und Oeffnen der primären Kette erhält man also in dem Nebendrahte je zwei Ströme nacheinander, deren Richtungen einander entgegengesetzt sind. Beide besitzen ganz gleiche ablenkende Kraft, so dass eine Galvanometernadel, deren Spitze genau gegen den Nullpunkt ihrer Theilung gerichtet ist, bei rasch aufeinanderfolgenden Schliessungen und Unterbrechungen des Hauptstromes durch die davon abhängigen Inductionsströme nicht bewegt wird.

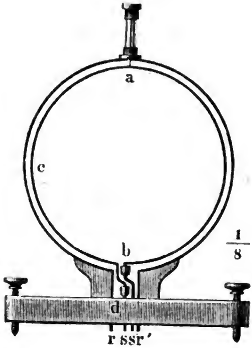
Eine Wirkung ähnlicher Art, wie durch die Schliessung und Unterbrechung der primären Kette, erreicht man, wenn der Leiter, in dem ein Strom geweckt werden soll, dem erzeugenden Strome in paralleler Lage genähert oder von demselben entfernt wird. Man nehme z. B. zwei flach gewundene Spiralen von Kupferband oder Kupferdraht, lege die eine auf den Tisch und lasse einen Strom durch dieselbe circuliren. Dann nähere man die andere Spirale mit parallel gerichteten Windungen, so wird in diesen der entgegengesetzte Inductionsstrom erregt. Entfernt man sie wieder, so entsteht ein gleich gerichteter Inductionsstrom. Diese Regel verliert jedoch ihre Geltung, sowie die Drähte nicht parallel laufen. Man kann sich dann nach der folgenden ganz allgemein geltenden Regel zurechtfinden:

Wenn in der Nähe eines metallischen Leiters ein elektrischer Strom entsteht, oder seinen Zustand ändert, z. B. stärker oder schwächer wird oder eine andere Lage erhält, oder auch, wenn in der Nähe eines Stroms von unveränderlicher Beschaffenheit der Leiter bewegt wird, so wird in dem letzteren ein Strom erzeugt, welcher eine der seinigen gerade entgegengesetzte Richtung haben müsste, um vermöge seiner Wechselwirkung auf den inducirenden Strom die Art Bewegung hervorbringen zu können, welche wirklich stattgefunden hat (vergl. S. 540).

Z. B. zwei Drahtringe (Fig. 474), die einander parallel gegenüber-

stehen und von entgegengesetzt gerichteten Strömen durchflossen sind, stossen sich ab. Ist der eine *acb* um seinen verticalen Durchmesser als Axe drehbar, so dreht er sich um 180°, so dass dann beide Ströme wieder parallel, aber jetzt in gleichem Sinne fliessen. Ist der bewegliche Ring noch frei von strömender Elektricität, und wird er durch eine äussere Kraft um 180° gedreht, so entwickelt sich in demselben ein Inductionsstrom, dessen Richtung, bezogen auf die Stellung des Ringes, nach vollendeter Drehung die entgegengesetzte des inducirenden Stroms ist.

Fig. 474.



Wenn eine inducirende Drahtwindung sich von mehreren Windungen des inducirten Drahtes ungefähr in gleichem Abstande befindet, so wird in jeder dieser Windungen ein ungefähr gleicher Trieb geweckt, einen Strom von kurzer Dauer in Bewegung zu setzen. Mit der Zahl der Windungen, welche einem inducirenden Einflusse ausgesetzt sind, wächst daher die Triebkraft oder die elektromotorische Kraft des Inductionsstroms. Bis zu welcher Grenze eine solche Verstärkung der Kraft Nutzen bringen kann, darüber giebt in jedem besonderen Falle das Ohm'sche Gesetz Aufschluss, indem es lehrt, dass für eine gegebene Kupfermasse der Inductionsrolle die grösste Menge inducirter Elektricität immer dann in Umlauf kommt, wenn der Leitungswiderstand des um die Rolle gewickelten Inductionsdrahtes dem äusseren Leitungswiderstande gleich kommt, nämlich dem Widerstande des Leiters, durch welchen der inducirte Strom ausserhalb der Rolle seinen Weg nehmen soll.

Die Grösse der elektromotorischen Kraft, welche in jeder einzelnen Windung der Inductionsrolle geweckt werden kann, hängt ab von der Nähe des inducirenden Drahtes, sowie von der Stärke des in seinen Windungen circulirenden Stroms. Unter Stärke eines Stroms versteht man bekanntlich diejenige Elektricitätsmenge, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Leiters eilt. Man muss hiervon unterscheiden die Stromdichtigkeit, womit man das Verhältniss der Stromstärke zum Querschnitte des Leiters bezeichnet. Ein und derselbe Strom z. B. wird in einem dünnen Drahte, den er durchfliesst, eine grössere Dichtigkeit besitzen müssen, als in einem dickeren Drahte. Die Dichtigkeit des Stroms als gegeben vorausgesetzt, wird man jetzt leicht begreiflich finden, dass zwei nebeneinander liegende Windungen eines dünnen Drahtes keine andere Induction erzeugen können als eine einzige Windung eines Drahtes von doppeltem Querschnitte; oder allgemeiner ausgedrückt: eine Kupfermasse von gegebenem Gewichte, die einen Raum von gegebener Gestalt und Grösse ausfüllt, ob zu einer grossen Anzahl

Windungen eines dünnen Drahtes, oder zu einem dickeren Drahte und folglich weniger Windungen verarbeitet, wird für gleiche Dichte eines circulirenden Stroms stets einen gleichen Inductionseffect hervorrufen. Kennt man die Anzahl beständiger galvanischer Elemente, die erfordert werden, um in einem langen Drahte einen Strom von gewisser Dichtigkeit zu erzeugen, so lässt sich dieselbe Dichtigkeit mit derselben Anzahl Elemente auch in einem kürzeren, aber verhältnissmässig dickeren Drahte hervorbringen, sobald sie nur in der passenden Weise geordnet werden. Z. B. für einen Draht von halber Länge bei doppeltem Querschnitte müssen die Elemente zu je zwei nebeneinander, d. h. zu einer Kette von halber elektromotorischer Kraft und doppelter Querschnittsfläche zusammengestellt werden. Wenn man in dieser Weise verfährt, wird man für gleichen Zinkverbrauch immer auch gleiche Stromdichtigkeit und folglich gleichen Inductionseffect erzielen.

Magneto-Induction. — Wenn ein vom elektrischen Strome durchflossenes Drahtgewinde einen Eisenkern oder ein Bündel dünner Stäbe von Eisendraht umschliesst, so verstärkt sich seine inducirende Kraft in sehr auffallender Weise, während die Richtung des erzeugten Inductionsstroms dieselbe bleibt, wie vor der Gegenwart des weichen Eisens.

Nach der Ampère'schen Theorie erklärt sich dieses Verhalten dadurch, dass die kleinsten Theile des Eisenkerns, so lange dieser unter dem Einflusse des primären Stroms magnetisch ist, von elektrischen Strömen umkreist werden, die den in den Drahtringen befindlichen parallel sind und in gleichem Sinne laufen. Durch den Zutritt des Eisenkerns ist also gleichsam die inducirende Spirale durch eine neue Anzahl Windungen vermehrt worden, ohne dass doch die Beschaffenheit des circulirenden Hauptstroms eine Aenderung erfuhr.

Die magnetische Richtung, welche den Molecularströmen des weichen Eisens durch einen äusseren Strom ertheilt und auch nur durch diesen erhalten wird, ist in den Stahlmagneten dauernd vorhanden; und in der That kann man mittelst der Stahlmagnete auch ohne Beihülfe eines primären Stroms Inductionsströme erzeugen, so oft man den Magneten einem geschlossenen Stromleiter nähert oder ersteren von dem letzteren entfernt.

Man nennt die durch Magnetismus inducirten Ströme magnetelektrische Ströme. Sie unterscheiden sich übrigens ihrem Wesen nach nicht von den volta-elektrischen. Ihre Richtung lässt sich, gestützt auf die folgende Regel, immer mit Sicherheit voraus bestimmen.

Wird ein Leiter in der Nähe eines Magnets oder umgekehrt ein Magnet in der Nähe eines Leiters in Bewegung gesetzt, so erhält der in dem letzteren hervorgerufene Vertheilungsstrom eine Richtung, welche derjenigen entgegengesetzt ist, die ein durch denselben Leiter gehender Strom haben müsste, um in Folge seiner Wechselwirkung auf den Mag-

neten eben die Bewegung hervorbringen zu können, welche unter dem Einflusse äusserer mechanischer Kräfte wirklich stattgefunden hat.

Ein sehr einfaches Verfahren, Magnet-Elektricität zu entwickeln, besteht darin, eine hohle Drahtrolle (Inductionsrolle) über den einen Pol eines Magnetstabes bis zur Mitte desselben zu schieben. Die Richtung des so inducirten Stroms ist derjenigen der hypothetischen Ströme im Magnete entgegengesetzt. Wird dann die Rolle weiter fort über den anderen Pol hinausgeschoben, oder auch, wird sie in die frühere Lage zurückgezogen, so entsteht der zweite Inductionsstrom, der mit den hypothetischen Strömen des Magnets in gleichem Sinne läuft.

Ist die Inductionsrolle mit einem Kern von weichem Eisen ausgefüllt, dem ein Magnetpol fast bis zur Berührung genähert oder davon entfernt wird, so hat man im Wesentlichen dasselbe Verfahren wie vorher, nur in etwas abgeänderter Form.

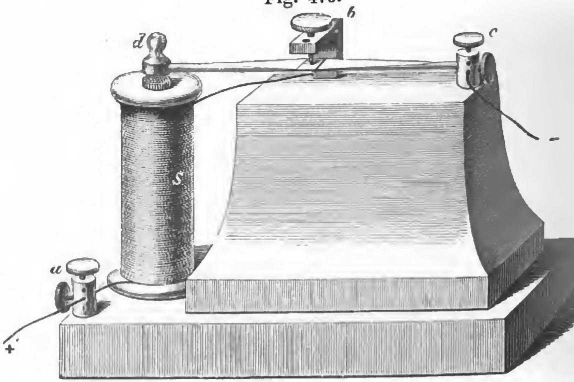
Die inducirte Elektricität besitzt alle Eigenschaften galvanisch-elektrischer Ströme. Sie wirkt auf die Magnetnadel, erwärmt dünne Metalldrähte, bewirkt chemische Zersetzungen, kann benutzt werden, physiologische Effecte hervorzubringen, und erzeugt, an Leitern der Elektricität vorübergehend, ihrerseits wieder Inductionsströme. Um recht auffallende und kräftige Erscheinungen der Art hervorzurufen, bedarf es jedoch nicht nur starker inducirender Kräfte, sondern auch öfterer Wiederholung der Induction in kurzen, aufeinanderfolgenden Zeiträumen. Eine Wiederholung in rascher, regelmässiger Zeitfolge ist nicht wohl ohne Beihülfe einer Maschine zu bewerkstelligen. Man hat daher, je nachdem ein elektrischer Strom, sei es allein, sei es in Verbindung mit einem Eisenkerne, oder ein Stahlmagnet als Inductionsmittel benutzt werden soll, zwei in der Anordnung von einander abweichende Maschinen ersonnen: die volta-elektrische und magnet-elektrische Inductionsmaschine.

Volta-Elektrisirmaschine. — Dieser Apparat besteht aus drei wesentlichen Abtheilungen: einer Inductorrolle, einer Inductionsrolle und einem Stromunterbrecher oder sogenannten Neef'schen Hammer. Der Inductor ist aus einem umsponnenen Kupferdrahte von ungefähr 2 Millimeter Dicke gebildet, der in 200 bis 300 Windungen ein Bündel Eisendrähte in Cylinderform, von etwa 5 Zoll Länge und 2 Zoll Dicke umschliesst. Um diese Drahtrolle ist ein zweiter, dünnerer und weit längerer Draht, der Inductionsdraht, gewickelt, dessen Windungen sowohl nach Aussen wie untereinander möglichst sorgfältig isolirt sein müssen. Länge und Dicke des Drahtes können je nach dem Zwecke verschieden gewählt werden. Mit einem Inductionsdrahte von mässiger Länge, aber verhältnissmässig grösserer Dicke erhält man inducirte Ströme von bedeutender Stärke, aber nur geringer Spannung, während mit langen und dünnen Drähten Ströme von sehr grosser elektromotorischer Kraft erzielt werden können. Gewöhnlich enthält die Inductionsspirale 10000 bis 15000

Windungen eines Drahtes, dessen Dicke $^1/_4$ bis $^1/_2$ Millimeter beträgt. Die Drahtenden führen zu kleinen, wohl isolirten Messingkugeln, die entweder an den Holzscheiben, welche die Rolle begrenzen, befestigt sind, oder Bestandtheile eines besonderen Funkenmessers bilden. So oft man den Inductordraht in eine galvanische Kette einschaltet oder diese Verbindung wieder unterbricht, wird durch die gemeinschaftliche Wirkung des durch den Draht circulirenden Stroms und des Elektromagnetismus der Eisendrähte in den Windungen des Inductionsdrahtes eine elektromotorische Wirksamkeit angeregt. Es kommt also nur darauf an, dass diese Schliessungen und Unterbrechungen in regelmässiger Folge und genügender Häufigkeit vor sich gehen. Diesen Zweck erfüllt der Neef'sche Hammer (Fig. 475).

Die innere Höhlung einer Spule von Holz *S* enthält einen Eisenkern, gebildet aus Drahtstäben. Der Raum zwischen den beiden Holzscheiben ist mit einem Drahtgewinde ausgefüllt, dessen Enden an den Metallstücken *a* und *b* festgeklemmt sind. *dc* ist ein federnder Messingstreifen, der bei *c* festgehalten wird und bei *d* einen Knopf von weichem Eisen trägt. Auf der Feder ist in der Mitte ihrer Länge ein Platinblättchen befestigt, welches sich gegen einen Stift von demselben Metalle mit mässigem Drucke anlehnt. Letzterer bildet das Ende einer Schraube, die, durch das Metallstück *b* gehend, zugleich dazu dient, den Knopf *d* auf verschiedene Abstände von der oberen Fläche des Eisenkerns zu richten.

Fig. 475.



Wenn die Poldrähte einer galvanischen Kette zu den Schraubenklemmen *a* und *c* geführt werden, dringt ein Strom durch die Drahtspirale *S*, gelangt dann durch Vermittlung des Metallstückes *b*, der Platinspitze und des Platinblättchens zu der Feder und so durch die Klemmschraube *c* zu seiner Quelle zurück. Der Eisenkern, magnetisch geworden, zieht den Knopf *d* an, entfernt dadurch die Platinspitze von ihrer Unterlage und unterbricht den Strom. In Folge davon verliert sich

aber der Magnetismus sogleich wieder, das Platinscheibchen wird durch die Federkraft des Messingstreifens von Neuem gegen den Platinstift gedrückt und der Strom kommt wieder in Gang, um unmittelbar darauf abermals unterbrochen zu werden, u. s. f. Durch geeignete Stellung der Schraube *b* hat man es in der Gewalt, die Unterbrechungen zu häufen oder zu vermindern. Sie können so rasch aufeinander folgen, dass sie nicht unmittelbar sichtbar bleiben; man erkennt sie dann gleichwohl aus dem sie begleitenden dumpfen Tone und den zwischen Platinspitze und Platinfläche (Hammer und Ambos) überströmenden Funken.

Diese abwechselnden Schliessungen und Unterbrechungen veranlassen einen eigenthümlichen Inductionseffect in dem Stromleiter selbst, welchen man den inducirten Nebenstrom oder auch den Extrastrom nennt. Jeder elektrische Strom nämlich, während er sich entfaltet, erzeugt, gleichwie in allen Körpern der Umgebung, so auch in der Masse seines eigenen Leiters eine elektromotorische Thätigkeit, deren Richtung der des primären oder Hauptstroms entgegengesetzt ist; umgekehrt entsteht während der Intensitätsabnahme des letzteren in derselben Masse ein gleich gerichteter Inductionsstrom als Begleiter des ursprünglichen. Der erstere dieser Einflüsse entspricht also einer Schwächung, der zweite einer ebenso grossen Verstärkung der anfänglichen elektromotorischen Kraft.

Beide zusammen genommen wirken dahin, die in Umlauf gesetzte Elektricitätsmenge zu concentriren oder ihre wirkliche Entladungszeit abzukürzen. Ist der Stromleiter ein langer Draht und hat man denselben zu einer Schraube gewunden, so steigern sich diese Einflüsse bedeutend, weil eine jede Windung inducirend auf die benachbarten wirkt und selbst wieder dem Einflusse dieser unterworfen ist. Durch Einschieben eines Eisenkerns oder besser eines Bündels Eisenstifte in die Rolle muss der Gegensatz noch auffallender hervortreten, weil der verschwindende Magnetismus des Eisens bei jeder Unterbrechung in gleichem Sinne wirkt, wie der verschwindende Strom im Kupferdrahte.

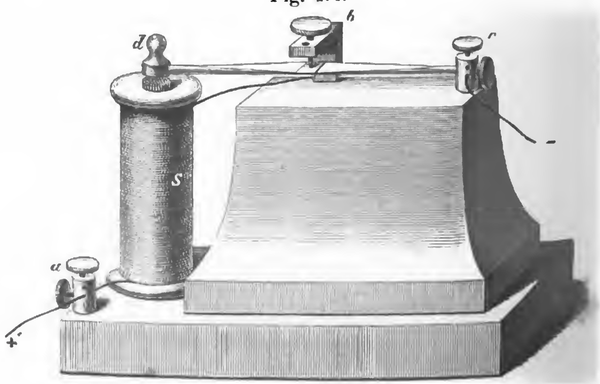
Man verbinde die Pole eines constanten Paares durch einen kurzen Schliessungsbogen; man wird, wie man auch dabei verfahren mag, keine sehr starken Funken erhalten. Schliesst man die Kette durch die Hände, oder unterbricht sie, es wird kein Schlag empfunden. Verwendet man aber als Schliessungsbogen eine lange Drahtspirale, so fühlt man beim Oeffnen der Kette, wenn man zuvor beide Drahtenden mit den Händen gefasst hatte, einen Schlag. Zugleich zeigt sich, trotz des vermehrten Leitungswiderstandes, an der Trennungsstelle ein glänzender Funken. Im Augenblicke des Schliessens wird weder die Lichterscheinung, noch die Nervenerschütterung bemerkbar. Die circulirende Elektricitätsmenge im Ganzen genommen ist durch den Einfluss der Drahtrolle nicht vermehrt, sondern wirklich vermindert worden. Die Wirkung auf die Magnetnadel, überhaupt die magnetischen Wirkungen, sowie die Quantität der chemischen Zersetzung haben merklich abgenommen. Aus-

schliesslich nur solche elektrische Effecte treten in verstärktem Grade auf, welche zu ihrer Hervorbringung einer stärkeren Spannung oder elektromotorischen Kraft bedürfen, als unter gewöhnlichen Umständen bei einem einzigen galvanischen Paare zur Verfügung steht. Dahin gehören: das Ueberspringen eines Funkens, die Erwärmung dünner Drähte, der Nervenreiz, die Wasserzersetzung zwischen Platindrähten.

Der Neef'sche Hammer ist unmittelbar geeignet, derartige Erscheinungen zu zeigen, wenn seine Spirale aus einem langen Drahte besteht. Man verbinde in diesem Falle die Punkte *a* und *b* (Fig. 476) durch eine Nebenschliessung, die, für sich genommen, zwar mit einem ziemlich grossen Leitungswiderstande behaftet ist, der aber gleichwohl nur einen kleinen Bruchtheil von dem der dünnsten Luftschicht ausmacht. Im Augenblicke einer jeden Unterbrechung wird sich dann die in Umlauf befindliche Elektricitätsmenge vorzugsweise nach dieser Nebenschliessung als der Seite des kleinsten Widerstandes wenden. Ein feiner Eisendraht, als Bestandtheil der Nebenschliessung, der, wenn der Strom ohne Unterbrechung ihn durchdrang, sich kaum erwärmte, kann jetzt bis zur Entzündung erhitzt werden. Zwei dünne Platindrähte eingeschaltet und in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure eingetaucht, vermögen jetzt mit Hülfe eines einzigen Daniell'schen Elementes eine ziemlich lebhafte Wasserzersetzung zu bewirken. Werden Metallhandhaben mittelst Leitungsdrähten bei *a* und *b* befestigt, und ergreift man dieselben mit den Händen, so empfängt man augenblicklich eine Reihe heftiger Schläge schon unter der Einwirkung nur Eines beständigen Kohlenelementes. Sollte die Spirale der Unterbrechungsmaschine zur Erzeugung dieser Effecte nicht lang genug sein, so bedarf es nur in die Leitung zwischen *S* und *a* (Fig. 476) eine zweite Spirale von genügender Länge und aus Draht von derselben Dicke gebildet, einzuschalten.

Ungeachtet die den Extrastrom einleitende elektrische Spannung,

Fig. 476.



wenn man sie mit derjenigen der erzeugenden galvanischen Kette ver gleicht, eine sehr bedeutende Höhe erreichen kann, so lässt sie sich doc nicht leicht bis zu der Grösse steigern, um den Widerstand einer Luft schicht von messbarer Dicke überwinden zu können, theils weil die Noth wendigkeit einer directen leitenden Verbindung der Drahtspirale mit den Elektromotor eine genügende Isolirung nicht zulässt, theils weil der Wi derstand in der Nebenschliessung kleiner sein muss, als der zwischen Hammer und Ambos im Augenblicke der Trennung.

Bei der Volta-Elektrisirmaschine hat der Neef'sche Hammer nur die regelmässige Folge der Unterbrechungen zu besorgen. Hier bedarf es daher weder einer besonderen Rücksicht auf die Isolirung seiner Spirale, noch braucht diese länger zu sein, als es für jenen Zweck gerade nothwendig ist. Die Dicke des Drahtes ist durch diejenige des Inductionsdrahtes bestimmt, von welchem die Spirale des Unterbrechungsapparates eine Verlängerung bildet.

Um die Maschine in Gang zu setzen, hat man nur die Klemmschrauben *a* und *c* (Fig. 476) in die durch die Inductorrolle und ein oder zwei Bunsen'sche Paare gebildete Kette einzuschalten. Die Feder *dc* beginnt sogleich zu spielen und jede Hin- und Herbewegung entspricht zweien aufeinander folgenden, aber entgegengesetzt gerichteten elektrischen Erregungen in den Windungen des Inductionsdrahtes. Beide entsprechen natürlicher Weise genau gleichen Elektricitäten; ihre Entwickelungszeiten und folglich die Spannungen dieser inducirten Ströme sind jedoch sehr verschieden. Denn während der erste, der Schliessungsstrom, durch die dünnste Luftschicht vollständig aufgehalten wird, vermag der zweite, der Unterbrechungsstrom, Funken von mehreren Linien bis 1 Zoll Länge zu bilden, wenn man ihn zwischen Platinspitzen übergehen lässt. Hierdurch ist ein sehr einfaches Mittel gegeben, beide Ströme zu trennen. In der That bedarf es zu diesem Behufe nur, den Leitungsdraht an einer beliebigen Stelle zu durchschneiden. Wenn die entstandene Lücke selbst weniger als Papierdicke betragen sollte, sie genügt, um nur dem zweiten Inductionsstrome die freie Circulation zu gestatten. Die Stärke und Schlagweite der Funken hängt theils von der Stärke des ursprünglichen, zur Induction verwendeten Stroms, theils von der Güte der Isolirung des Inductionsdrahtes ab. Sehr wesentlich trägt aber auch ein Hülfsapparat dazu bei, welcher der Fizeau'sche Condensator genannt wird. Derselbe besteht aus einem Stück Wachstaffet, auf beiden Seiten mit Stanniol belegt, jede Belegung von 7 bis 8 Quadratfuss Fläche. Die eine dieser Condensatorflächen ist durch einen Leitungsdraht mit dem Punkte *b*, die andere mit dem Punkte *c* des Stromunterbrechers (Fig. 476) in Verbindung gesetzt. Es ist nun einleuchtend, dass im Augenblicke jeder Unterbrechung die in der Inductorrolle noch in Bewegung befindlichen Elektricitäten sich theilweise in den Condensator ergiessen müssen, wodurch ein sehr viel rascheres

und vollständigeres Verlaufen des Hauptstroms und dadurch wieder eine auffallend verstärkte Induction herbeigeführt wird.

Bei der bedeutenden Spannung, welche die inducirte Elektricität annehmen kann, wird dieselbe zu Versuchen verwendbar, zu deren Anstellung man früher fast nur die Elektricität der Reibungsmaschine zur Verfügung hatte, wie zu Erschütterungsversuchen, zum Zünden durch Funkenschlag, zur Hervorbringung von Lichterscheinungen in stark verdünnten Räumen u. s. w. Dabei besitzt die Inductionsmaschine den nicht geringen Vorzug einer bedeutend grösseren quantitativen Ausgiebigkeit. Zur Hervorbringung der schon früher (S. 500 und 547) erwähnten Zersetzungserscheinungen in schlecht leitenden Flüssigkeiten ist sie von mehreren Chemikern mit günstigem Erfolge benutzt worden.

Magneto-Elektrisirmaschine. — Um mit Hülfe eines Stahlmagnets eine Folge elektrischer Ströme zu erzielen, muss entweder ein Hufeisenmagnet vor einem mit Draht umwickelten Eisenkern, oder umgekehrt der Eisenkern vor den Polen des Magnets in rotirende Bewegung gesetzt werden. Die letztere Betriebsweise erhält gewöhnlich den Vorzug. Fig. 477 zeigt eine kleine Maschine dieser Art, welche zum Transport eingerichtet ist. Sie befindet sich in einem Kästchen von 25 Centimeter Länge und 17,5 Centimeter Breite im Lichten. Der Inductionsapparat *a a* besteht aus einem doppelschenkligen, mit isolirtem Kupferdraht bewickelten Eisenkern; derselbe lässt sich vor den abgeschliffenen Endflächen eines aus 5 Lamellen gebildeten Hufeisenmagnets *m m'* um die wagerechte Axe *c c* drehen. Das hierzu erforderliche Trieb-

Fig. 477.

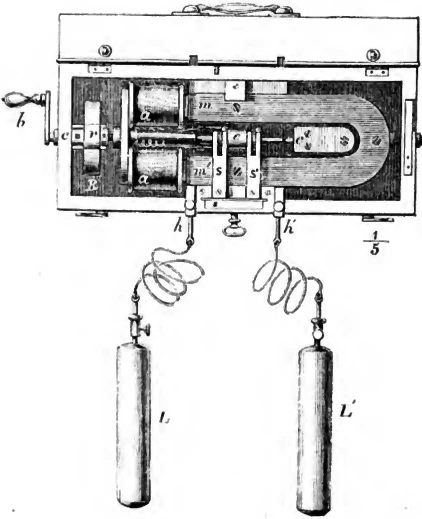
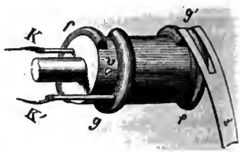


Fig. 478.



werk besteht aus der Kurbel *b* und den Rollen *R* und *r*, von welchen die grössere auf der Kurbelaxe, die kleinere auf der Welle *cc* sitzt. Die letztere, aus Eisen verfertigt, trägt ausser der Rolle *R* und dem Inductionsapparat *a a* einen hohlen Messingcylinder *e*, der in Fig. 478 in grösserem

Maassstabe abgebildet ist. Er kann mittelst der Schraube *v* in jed Stellung um die Welle herum befestigt werden. Den mittleren Theil di ses Cylinders umschliesst eine zweite Messinghülse *g g'*, von der erstere durch Holzfütterung aufs Sorgfältigste isolirt. Beide durch Holz getrenn Abtheilungen tragen je zwei stählerne Halbringe, die so angebracht sin dass *f* und *f'* auf der äusseren Abtheilung aufgelöthet, und ebenso *g* und auf der inneren Abtheilung aufgelöthet, sich je zu einem vollständige Ringe ergänzen. Die von den Rollen *a a* auslaufenden Drahtenden sin an Stiften *K* und *K'* befestigt, wodurch das eine Ende der Inductions spirale mit dem äusseren, das andere Ende mit dem inneren Messing cylinder in leitende Verbindung gelangt. Mittelst der federnden Stahl streifen *s* und *s'*, die an dem Gestelle angeschraubt sind und währen der Umdrehung der Welle über die Halbringe schleifen, kann die ent wickelte Elektricität weiter fortgeführt werden. Die Streifen *s* und *s* sind gabelförmig ausgeschnitten und so gegen die Halbringe gerichtet dass von einer halben Umdrehung zur anderen, abwechselnd der äusser und innere Cylinder mit jeder Gabel in Berührung kommen muss. In demselben Augenblicke z. B., da der Halbring *g'* den Streifen *s'* ver lässt, wird der Halbring *g* von dem Streifen *s* ergriffen. Bei dieser An ordnung (eine richtige Stellung der Halbringe zu den Inductionsdrähten vorausgesetzt, eine Stellung, zu deren Regulirung eben die Klemm schraube *v* dient) wird es möglich, die abwechselnd nach entgegen gesetzten Richtungen getriebenen inducirten Ströme so zu leiten, dass sie sich von den Federn *s*, *s'* aus zu einem einzigen gleich gerichteten Strome vereinigen. Zwar besteht dieser Strom immer nur aus einer Reihe von Wellen, oder periodisch zu- und wieder abnehmenden Stromtheilen, aber diese Perioden folgen bei einer gleichförmigen, nicht allzu langsamen Drehung so regelmässig aufeinander, dass der mit Hülfe der beschriebenen Vorrichtung, des Commutators, gleichartig gemachte Strom die Nadel eines Galvanometers fast mit derselben Beständigkeit ablenkt, wie dies durch einen constanten galvanischen Strom geschieht Beide Ströme sind daher unter einander vergleichbar.

Die Stärke des erregten Inductionsstromes wächst mit der Schnelligkeit der Drehung, jedoch nicht verhältnissmässig, in der Art, dass eine gewisse Schnelligkeit nicht überschritten werden darf. Auch die Stellung des Commutators ist von wesentlichem Einflusse. Zur jedesmaligen Erzielung des günstigsten Effectes würde sie für jede veränderte Umdrehungsgeschwindigkeit ebenfalls verändert werden müssen. Zu chemischen Zwecken ist die Magneto-Inductionsmaschine bisher nur wenig benutzt worden.

Thermoelektricität.

Wenn man zwei Leiter der ersten Ordnung (vergl. S. 509), z. B. einen Kupferdraht mit einem Eisendraht zu einem geschlossenen Ringe vereinigt, so kann, so lange alle Theile des Ringes gleiche Temperatur

besitzen, eine elektrische Strömung aus dem Grunde nicht zu Stande kommen, weil die an den beiden Berührungsstellen dieser Leiter allerdings vorhandenen elektromotorischen Kräfte an Grösse gleich und in der Richtung entgegengesetzt sind.

Dieses Gleichgewicht der Kräfte hört auf, so wie die beiden Berührungsstellen ungleichen Temperaturen ausgesetzt werden, denn alsbald bemerkt man die Entwickelung eines elektrischen Stromes, der mit unveränderter Stärke so lange anhält, als der Temperaturunterschied unverändert bleibt. Man verbinde die Drahtenden eines Galvanometers, dessen Multiplicatorgewinde aus einem kurzen, dicken Drahte gebildet ist, durch einen Eisendraht und erwärme die eine Verbindungsstelle. Die Nadel wird abgelenkt und deutet durch die Richtung ihrer Bewegung auf einen Strom, der vom Kupfer durch die erwärmte Berührungsstelle zum Eisen geht. Ist das Galvanometer empfindlich genug, so genügt es, die eine Verbindungsstelle mit dem Finger zu berühren, um eine Ablenkung der Nadel zu bewirken. Wenn man dieselbe Verbindungsstelle beider Drähte unter die Temperatur der anderen abkühlt, so findet eine elektrische Bewegung im entgegengesetzten Sinne statt. Werden beide Verbindungsstellen zugleich zu derselben Temperatnr abgekühlt oder erwärmt, so lässt sich keine Störung des elektrischen Gleichgewichtes wahrnehmen.

Man nennt die in Folge eines Temperaturunterschiedes der Berührungsstellen zweier Metalle oder auch anderer Stoffe erzeugten elektrischen Ströme, **thermoelektrische Ströme**. Die elektromotorischen Kräfte, von welchen sie abhängig sind, wachsen im Allgemeinen mit der Grösse des Temperaturunterschiedes, jedoch nicht genau in proportionalem Verhältnisse. In einigen Fällen hat man sogar über eine gewisse Temperaturhöhe hinaus wieder eine Abnahme bemerkt.

Stärke und Richtung der elektrischen Erregung, welche durch ungleiche Erwärmung der Berührungsstellen von je zwei ungleichartigen, zu einer geschlossenen Kette verbundenen Metallen erhalten werden kann, lässt sich bis jetzt aus allgemein wissenschaftlichen Gesichtspunkten nicht vorhersehen. Verschiedene Metalle mussten daher in dieser Beziehung besonders untersucht werden. Die in der folgenden Reihe:

Wismuth, Neusilber, Messing, Zinn, Blei, Kupfer, Silber, Zink, Stahl, Eisen, Antimon

enthaltenen Metalle sind so geordnet, dass jedes vorhergehende, an der Berührungsstelle mit dem folgenden erwärmt, den elektrischen Strom nach gleicher Richtung, und zwar von dem vorhergehenden durch die erwärmte Stelle zu dem folgenden sendet. Die stärksten Gegensätze in thermoelektrischer Beziehung findet man zwischen Neusilber und Eisen und ganz besonders zwischen Wismuth und Antimon.

Es hat sich gezeigt, dass sogar in ein und demselben, chemisch genommen ganz gleichartigen Leiter, z. B. in einem Eisen- oder Messingdraht, durch Erwärmung einzelner Stellen desselben elektrische Ströme

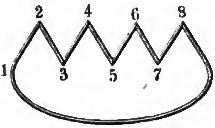
erzeugt werden können. Die nähere Prüfung dieses Verhaltens hat da gethan, dass sein Vorkommen durch Ungleichheiten im krystallinisch Gefüge oder, bei amorphen Körpern, der Dichtigkeit bedingt ist.

Der Nachweis thermoelektrischer Ströme erfordert in den meist Fällen einen Schliessungsdraht von sehr guter Leitfähigkeit, denn d Triebkraft selbst der durch starke Erwärmung der einen Verbindung stelle eines Antimon-Wismuth-Paares bewirkten elektrischen Erregun ist äussert gering, wenn man sie mit der eines galvanischen Paares ve gleicht. Aus diesem Grunde dürfen die für thermoelektrische Untersu chungen bestimmten Multiplicatoren in der Regel keine sehr grosse An zahl, höchstens einige hundert Windungen besitzen, müssen aber aus dicker Drahte verfertigt sein.

Für eine gegebene Kupfermasse des Multiplicators erhält man di stärkste Wirkung dann, wenn Drahtdicke und Zahl der Windungen s berechnet werden, dass ihr Leitungswiderstand demjenigen des übrige Theiles der Kette gleich kommt.

Wenn man Drahtstücke oder Stäbchen von zwei Metallen, etwa vo Wismuth und Antimon, in abwechselnder Folge und ungefähr in de Art, wie Fig. 479 andeutet, aneinanderlöthet, so nämlich, dass di zweite, vierte, sechste und im Allgemeinen alle geraden Verbindungs stellen nach einer Seite, alle ungeraden nach der anderen Seite gerichte sind, so erhält man eine zusammengesetzte thermoelektrische Kette ode thermoelektrische Säule. Wird in den Schliessungsbogen dieses Apparates ein zu Messungen geeignetes Galvanometer einge schaltet, und erwärmt man dann zuerst nu eine Löthstelle, z. B. die zweite zu eine bestimmten Temperatur, während alle übri gen gleich kalt gehalten werden, hierau die zweite und vierte, und so fort nach und nach alle geraden Löthstellen, so bemerkt man eine stufenweise und der Anzahl erwärmter Löthstellen genau proportionale Zunahme de Stromstärke. Da der Leitungswiderstand immer derselbe geblieben war. so folgt aus diesen Erfahrungen, dass die elektromotorische Kraft eine Thermosäule sich verhält, wie die Anzahl erwärmter gleich gerichteter Verbindungspunkte.

Fig. 479.



Die thermoelektrischen Ströme besitzen zwar, allgemein gesprochen, alle Eigenschaften der galvanischen Ströme. Wegen der geringen zu Verfügung stehenden Triebkräfte können sie jedoch nur in solchen Fällen, wo keine bedeutenden Leitungswiderstände zu überwinden sind. mit Nutzen verwendet werden. Eine thermoelektrische Säule in Verbindung mit einem Galvanometer von genügender Empfindlichkeit, bildet unter dem Namen Thermomultiplicator (vergl. S. 270) das wichtigste Hülfsmittel zur Entdeckung und Messung sehr kleiner Temperaturunterschiede.

Theoretische Chemie.

Verwandtschaftslehre.

Verwandtschaft oder Affinität nennt man die Kraft, vermöge welcher ungleichartige Körper zu einem gleichartigen verbunden werden; die Gleichartigkeit des letzteren wird daran erkannt, dass die schärfste Bewaffnung der Sinne, die Zuziehung aller mechanischen Hülfsmittel an ihm nichts Ungleichartiges mehr erkennen lässt. So vereinigen sich die ungleichartigen Substanzen Schwefel und Quecksilber zu dem seiner ganzen Masse nach gleichartigen Zinnober, so das Kochsalz und das Wasser zu gleichartiger Kochsalzlösung. Die sich zu einem gleichartigen Ganzen vereinigenden ungleichartigen Substanzen nennt man chemische Bestandtheile des ersteren, das gleichartige Ganze selbst chemische Verbindung *).

Die Verwandtschaftskraft ist hiernach verschieden von der Cohäsion, welche gleichartige Theile zusammenhält, und von der Adhäsion, welche ungleichartige Theile zu einem ungleichartigen Ganzen zusammenhält. Die chemische Verbindung ist verschieden von einer mechanischen Verbindung oder einer mechanischen Mengung ungleichartiger

*) Es kann als zweifelhaft betrachtet werden, ob auch bei der Mischung ungleichartiger Gase zu einem gleichartigen Ganzen, wenn nicht eine Verbindung nach festen Verhältnissen sich bildet, die chemische Verwandtschaft thätig sei, da jedes der Gase an sich schon ein Bestreben hat, den ihm gebotenen Raum gleichmässig zu erfüllen, jedes Gas sich gegen ein anderes wie ein luftleerer Raum verhält und bei der Mischung von Gasen die Effecte mehr von physikalischen Eigenschaften (dem specifischen Gewicht) als von den chemischen Eigenschaften abhängen (vgl. S. 211 ff.). Andererseits sprechen chemische Wirkungen, welche durch ein Gas ausgeübt werden können, ohne dass es Verbindung nach festen Verhältnissen eingeht, dafür, dass auch bei der Mischung von Gasen Verwandtschaft thätig sei, wenn auch meistens in nicht merklichem Grade.

Bestandtheile, sofern eine mechanische Verbindung oder Mengung etwa Ungleichartiges ist. (Bei der chemischen Verbindung Zinnober lässt das stärkste Mikroskop nur gleichartige Zinnobertheile erblicken; bei dem Schlämmen derselben ist das zuerst sich Absetzende gleichartig mit dem zuletzt sich Absetzenden, u. s. f. Bei einer mechanischen Mengung von Schwefel und Quecksilber hingegen zeigt das Auge für sich oder mit Hülfe des Mikroskops ungleichartige Schwefel- und Quecksilbertheilchen; bei dem Schlämmen eines solchen Gemenges besteht das zuerst sich Absetzende vorzugsweise aus dem schwereren Quecksilber, das zuletzt sich Absetzende vorzugsweise aus dem leichteren Schwefel.)

Der Name Verwandtschaft oder Affinität stammt aus einer früheren Zeit, wo man irriger Weise glaubte, in den Körpern, welche sich chemisch mit einander verbinden können, müsse bereits etwas Gemeinsames enthalten sein, und wegen des Gehalts an Gemeinsamem seien solche Körper selbst chemisch ähnliche. Später hat man erkannt, dass es vorzugsweise die chemisch unähnlichen Körper sind, welche Verbindungen eingehen, in denen die Bestandtheile mit grosser Kraft zusammengehalten werden.

Unter den Körpern, welche wir untereinander verbinden können, sind viele selbst Verbindungen und ihre Bestandtheile bekannt. Für eine kleine Zahl von Körpern nur weiss man nicht, ob auch sie Verbindungen und aus welchen Bestandtheilen sie dann zusammengesetzt sind, oder ob sie chemisch einfach, nicht zusammengesetzt sind. Diese letzteren Körper nennt man gewöhnlich chemische Elemente oder einfache Körper, besser unzerlegte Körper. Die letztere Benennung drückt aus, dass diese Körper für den jetzigen Zustand der Wissenschaft unzerlegbar sind. Es ist kein Grund vorhanden, zu behaupten, dass jeder der jetzt unzerlegbaren Körper es auch bei weiterem Fortschreiten der Wissenschaft sein werde, und man darf nicht die jetzt unzerlegbaren Körper den zerlegbaren in der Art gegenüberstellen, als ob zwischen beiden Classen ein fundamentaler Unterschied wäre. Die Scheidewand zwischen den zerlegbaren und den unzerlegbaren Körpern ist eine je nach dem Zustand der Wissenschaft verrückbare.

Unter den jetzt bekannten Körpern sind 61 unzerlegbar. Sie heissen, in alphabetischer Ordnung:

Aluminium	Calcium	Jod	Mangan
Antimon	Cerium	Iridium	Molybdän
Arsen	Chlor	Kalium	Natrium
Baryum	Chrom	Kobalt	Nickel
Beryllium	Didym	Kohlenstoff	Niobium
Blei	Eisen	Kupfer	Norium
Boron	Erbium	Lanthan	Osmium
Brom	Fluor	Lithium	Palladium
Cadmium	Gold	Magnesium	Phosphor

Platin	Silber	Thorium	Yttrium
Quecksilber	Silicium	Titan	Zink
Rhodium	Stickstoff	Uran	Zinn
Ruthenium	Strontium	Vanadium	Zirkonium
Sauerstoff	Tantal	Wasserstoff	
Schwefel	Tellur	Wismuth	
Selen	Terbium	Wolfram	

Die unzerlegbaren Körper, die sogenannten Elemente, verbinden sich fast alle untereinander, und wir haben Grund, jedem Elemente Verwandtschaft zu jedem anderen Elemente beizulegen und die Bildung von Verbindungen zwischen ihnen für möglich zu halten, wenn auch jetzt noch nicht immer die Umstände bekannt sind, unter welchen sich die Verwandtschaft zwischen zwei Elementen (Kohlenstoff und Quecksilber z. B.) äussert und ihre Verbindung vor sich geht.

Die Verbindungen aus zwei unzerlegbaren Körpern nennt man Verbindungen erster Ordnung (solche sind z. B. Kali, aus Kalium und Sauerstoff; Magnesia, aus Magnesium und Sauerstoff; Schwefelsäure, aus Schwefel und Sauerstoff). Die Verbindungen erster Ordnung sind weiterer Verbindung fähig, seltener mit unzerlegbaren Körpern (die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, Wasser, verbindet sich z. B. mit Chlor), häufig untereinander. Auf letztere Art entstehen Verbindungen zweiter Ordnung (schwefelsaures Kali aus Kali und Schwefelsäure; schwefelsaure Magnesia aus Magnesia und Schwefelsäure). Durch die Verbindung von Verbindungen zweiter Ordnung untereinander entstehen Verbindungen dritter Ordnung (schwefelsaures Magnesia-Kali z. B. aus schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kali), und so fort. Dazu kommen noch die Verbindungen, welche durch Vereinigung einer Verbindung höherer Ordnung mit einer Verbindung niederer Ordnung entstehen (schwefelsaure Magnesia, eine Verbindung zweiter Ordnung, verbindet sich mit Wasser, einer Verbindung erster Ordnung; schwefelsaures Magnesia-Kali, eine Verbindung dritter Ordnung, verbindet sich auch mit Wasser).

Man könnte hiernach vermuthen, die Zahl der bekannten Verbindungen sei für jede höhere Ordnung eine grössere, weil es z. B. mehr Verbindungen erster Ordnung giebt, als Elemente, und aus den ersteren dann eine noch grössere Zahl Verbindungen zweiter Ordnung, und aus diesen eine noch viel grössere Zahl Verbindungen dritter Ordnung u. s. f. entstehen kann. — Dem ist indess nicht so; zur Bildung von Verbindungen gehört, ausser dass Körper zur Vereinigung vorhanden seien, auch dass die Verwandtschaft zwischen ihnen stark genug sei, sie in chemische Verbindung zu bringen und darin zu erhalten. Dieser letzteren Bedingung, Verwandtschaft von hinlänglicher Stärke, wird aber im Allgemeinen um so weniger genügt, als die Körper selbst schon zusammengesetzter sind. Die Elemente haben durchschnittlich grössere Verwandt-

schaft zueinander, als die Verbindungen erster Ordnung untereinande[illegible] die Verbindungen zweiter Ordnung haben noch schwächere Verwand schaft zueinander, und so fort. Wie also mit dem Höherwerden d[illegible] Ordnung der chemischen Verbindungen die Zahl der verbindungsfähige Körper wächst, nimmt die Neigung derselben ab, die Verbindung wirk lich einzugehen. Dadurch wird die Zahl der Verbindungen überhau[illegible] begrenzt und verhindert, dass nicht die Zahl der Verbindungen dritte Ordnung die aller einfacheren bei Weitem übertreffe. — Es giebt meh Verbindungen erster Ordnung, als Elemente; noch mehr Verbindunge[illegible] zweiter Ordnung, weil von der grösseren Zahl vorhandener Verbindunge[illegible] erster Ordnung sich wirklich die meisten noch untereinander vereinigen aber von der übergrossen Anzahl theoretisch möglicher Verbindunge[illegible] dritter Ordnung bilden sich schon sehr viele nicht mehr, weil die Ver wandtschaft der Verbindungen zweiter Ordnung zueinander schon ge ringer geworden ist; und Verbindungen dritter Ordnung zeigen fast ga[illegible] keine Verwandtschaft mehr zueinander.

Man unterscheidet in Verbindungen höherer Ordnung die nähere[illegible] und die entfernteren oder letzten Bestandtheile; im schwefelsauren Kal[illegible] betrachtet man z. B. gewöhnlich Schwefelsäure und Kali als nähere Be standtheile, während Schwefel, Kalium und Sauerstoff die entfernterе[illegible] oder letzten sind. In dem schwefelsauren Magnesia-Kali betrachtet ma[illegible] schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Kali als die näheren, Schwe felsäure, Magnesia und Kali als die entfernteren, Schwefel, Magnesium Kalium und Sauerstoff als die letzten Bestandtheile. Die letzten Be standtheile lassen sich stets mit Gewissheit angeben; darüber aber, wel che Bestandtheile in vielen Verbindungen als die näheren anzusehen seien, gehen die Ansichten verschiedener Chemiker oft weit auseinander was in dem Abschnitt über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen ausführlicher besprochen werden wird.

Bildung von Verbindungen.

Damit sich die Verwandtschaft zwischen zwei Körpern äussere und Verbindung derselben eintrete, muss als nothwendige Bedingung **Berührung** derselben vorhanden sein; die chemische Verwandtschaft unterscheidet sich wesentlich dadurch von der Schwerkraft, dass erstere nur auf unmessbar kleine Abstände, letztere auf grössere Entfernungen wirkt Alles, was der unmittelbaren Berührung der zwei Körper in möglichst vielen Punkten entgegenwirkt, ist ein Hinderniss gegen die chemische Verbindung. Der Zustand der Zertheilung übt einen Einfluss aus, insofern zwei Körper sich um so mehr Berührungspunkte darbieten, je feiner sie zertheilt sind. Die vollständigste gegenseitige Berührung der kleinsten Theilchen zweier Körper findet statt, wenn man sie in Auflösungen mischt, oder wenn man sie in Gasform aufeinander einwirken lässt. Wo ein Gas auf eine Flüssigkeit oder einen festen Körper einwirkt, sind die

Berührungspunkte um so mehr vervielfältigt, je mehr das Gas verdichtet ist; das Bestreben eines gasförmigen Körpers, sich in dem ganzen dargebotenen Raume gleichförmig zu verbreiten, ist ein Hinderniss gegen die chemische Verbindung. Bei jeder chemischen Verbindung muss, wenn ein fester Körper dabei in Betracht kommt, die Cohäsion seiner Theile überwunden werden; bei jedem gasförmigen Körper, wenn er in feste oder flüssige Verbindung übergeführt werden soll, seine Elasticität oder das Bestreben, in dem gasförmigen Zustande zu beharren. Mitunter kann bei unmittelbarer Berührung zweier Körper chemische Einwirkung beginnen, aber wieder aufhören, wenn die gebildete Verbindung, zwischen den noch unverbundenen Theilen beider Körper lagernd, deren Berührung aufhebt; stetes Reiben und Umrühren, Anwendung von Lösungsmitteln, welche die entstehende Verbindung stets aufnehmen, Vorrichtung, dass die entstehende Verbindung durch ihre Schwere den Platz zwischen den noch unverbundenen Körpern verlässt (Salze in eine obere Schicht Wasser gebracht, lösen sich rasch, weil die entstehende schwerere Salzlösung stets nach unten fliesst, und oben das noch nicht mit Salz gesättigte Wasser stets wieder zu dem noch ungelösten Salz tritt), lassen die Bildung einer Verbindung rascher und vollständig vor sich gehen.

Ist die unmittelbare Berührung zweier Körper auch stets nothwendige Bedingung, dass Verbindung derselben vor sich gehen könne, so genügt sie doch in vielen Fällen nicht; andere die Vereinigung begünstigende Umstände müssen dann noch vorhanden sein.

In vielen Fällen ist die Wärme ein die Vereinigung begünstigender Umstand. Während Schwefel selbst geschmolzen nicht auf Kohle einwirkt, findet bei noch mehr erhöhter Temperatur die Bildung der Verbindung, des Schwefelkohlenstoffes, statt, wenn Schwefeldampf mit glühender Kohle in Berührung kommt. Wasserstoffgas und Sauerstoffgas lassen sich mischen, ohne dass Verbindung eintritt; bei der Glühhitze vereinigen sich beide zu Wasser.

Bei einigen Körpern bewirkt feine Zertheilung schon bei niedriger Temperatur, was bei grösseren Stücken, welche weniger Berührungspunkte darbieten, erst erhöhte Temperatur eintreten lässt. Ein compactes Stück Eisen verbindet sich mit Sauerstoff erst bei erhöheter Temperatur, sehr fein zertheiltes (pyrophorisches) Eisen schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei der feinen Zertheilung eines Körpers kann auch der Umstand mitwirken, dass auf der vergrösserten Oberfläche desselben, oft unter Wärmeentwickelung, ein gasförmiger Körper in erheblicher Menge condensirt wird. Compacte Kohle zeigt erst bei Glühhitze Vereinigung mit Sauerstoff; sehr fein zertheilte Kohle absorbirt, in Sauerstoff gebracht, beträchtliche Mengen desselben, und kann erglühen und sich mit dem Sauerstoff verbinden.

Auch rasche Compression eines Gasgemenges kann soviel Wärme

freiwerden lassen, dass durch diese eine chemische Verbindung eingeleitet wird. Wasserstoffgas und Sauerstoffgas vereinigen sich bei rascher Compression zu Wasser, nicht bei langsamer. — Im Gegentheil kann die Verdünnung eines Gases die Verbindung mit einem anderen Körper begünstigen, wenn dieser unter dem geringeren Druck leichter verdampft, wo dann zwischen dem gebildeten Dampfe und dem Gase vermehrte Berührung eintritt und Verbindung erfolgt. Phosphor verbindet sich mit Sauerstoffgas bei um so niedrigeren Temperaturen, je verdünnter dieses ist.

Die Elektricität wirkt gleichfalls vorzüglich durch Temperaturerhöhung als ein das Eintreten chemischer Verbindung begünstigender Umstand. Ein elektrischer Funke, durch eine Mischung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas schlagend, erhitzt auf seiner Bahn einen kleinen Theil der Mischung zum Glühen; die in diesem Theil der Mischung enthaltenen Gase vereinigen sich zu Wasser, die dabei freiwerdende Wärme reicht hin, die Bildung der Verbindung auch in den nächstgelegenen Theilen der Mischung einzuleiten, und so fort. Sauerstoff und Stickstoff vereinigen sich bei Gegenwart von Wasser unter dem Einfluss anhaltend durch die Gasmischung geleiteter elektrischer Funken zu Salpetersäure.

In einigen Fällen begünstigt das Licht das Eintreten chemischer Verbindung. Chlorgas und Wasserstoffgas, Chlorgas und Kohlenoxydgas, welche im Dunkeln ohne Einwirkung aufeinander sind, vereinigen sich im Sonnenlicht alsbald zu neuen Verbindungen.

Durch Erniedrigung der Temperatur wird in einzelnen Fällen chemische Verbindung eingeleitet. Chlornatrium und Wasser bilden bei — 10° C. eine krystallinische Verbindung, welche schon bei etwa 0° wieder in Chlornatrium und eine gesättigte Chlornatriumlösung zerfällt. Chlorgas und Wasser bilden bei 0° C. eine feste Verbindung, welche bei mittlerer Temperatur zu Chlorwasser und entweichendem Chlor wird.

Häufig wird die chemische Verbindung zweier Körper durch Mitwirkung eines dritten Körpers eingeleitet.

Die Fälle sind selten, wo der dritte Körper bei der Einleitung der Verbindung gar nicht verändert wird. Weil es den Anschein hat, ein solcher Körper wirke dann nur durch seine Gegenwart, hat man die Wirkung als Contactwirkung, den dritten Körper als Contactsubstanz bezeichnet. Andere Umstände, als nur die Gegenwart eines Körpers, wirken indessen in solchen Fällen ohne Zweifel noch mit. Wenn z. B. Platin die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser einleitet, bei um so niedrigeren Temperaturen, je mehr Oberfläche das Platin im Verhältniss zu seiner Masse darbietet (je feiner zertheilt es ist), so beruht dies wahrscheinlich auf seinem Vermögen, an seiner Oberfläche grosse Mengen Gas stark zu verdichten (vgl. S. 213).

In vielen Fällen erleidet der dritte Körper, durch dessen Mitwirkung die chemische Verbindung von zwei anderen eingeleitet wird,

selbst chemische Veränderung. Dahin gehören die Fälle, wo die Verbindung zweier Körper so bewirkt wird, dass man den einen in Verbindung mit einem dritten Körper bringt und den anderen nun auf diese Verbindung einwirken lässt; man nennt diese Bildungsweise von Verbindungen manchmal die durch Substitution, sofern man erst eine andere, als die eigentlich gewünschte, Verbindung darstellt, und in dieser dann einen Bestandtheil durch einen anderen ersetzt oder substituirt. Oft nämlich verbindet sich ein Körper mit einem anderen, wenn dieser bereits in chemischer Verbindung sich befindet, leichter, als wenn man beide im freien Zustande zusammenbringt. So vereinigt sich z. B. Jod nicht direct mit Sauerstoff, wohl aber mit dem letzteren Körper, wenn derselbe bereits in Verbindung mit Stickstoff, als Salpetersäure, auf das Jod einwirkt. Ganz besonders wird die chemische Vereinigung zweier Körper befördert, wenn man sie unter Umständen sich darbietet, wo der eine oder beide eben aus anderen Verbindungen ausgeschieden werden, und sich, wie man gewöhnlich sagt, im Entstehungszustande (*status nascens*) befinden; man kann sich vorstellen, die Verbindung werde durch die feine Zertheilung, welche ein im Entstehungszustande befindlicher und noch nicht zu grösseren Massen vereinigter Körper haben muss, befördert. So vereinigt sich der bereits fertig dargestellte Sauerstoff nicht direct mit dem Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd, wohl aber der Sauerstoff, welcher bei Gegenwart von Wasser durch Zersetzung von Baryumhyperoxyd (einer Verbindung von Baryt und Sauerstoff) mittelst einer Säure in Freiheit gesetzt wird und sich im Entstehungszustande befindet. Sauerstoff und Stickstoff lassen sich, wenn einmal für sich dargestellt, nur schwierig zu Salpetersäure vereinigen; leichter erfolgt die Verbindung, wenn der Stickstoff sich im Entstehungszustande befindet (so bei dem Durchleiten seiner Verbindung mit Wasserstoff, des Ammoniaks, zugleich mit Sauerstoff durch eine glühende Röhre, wo der Stickstoff ausgeschieden wird, sich aber sofort mit Sauerstoff vereinigt), oder wenn dies sowohl für den Stickstoff als den Sauerstoff der Fall ist (bei dem Ueberleiten von Ammoniak auf eine Sauerstoffverbindung des Mangans, den Braunstein, bei Glühhitze).

Manchmal verbinden sich zwei Körper, für sich einander dargeboten, nicht miteinander, wohl aber, wenn man den einen von ihnen gleichzeitig seine Verwandtschaft durch Verbindung mit einem dritten Körper sich äussern lässt. Man bezeichnet dieses als Einleitung der Verbindung durch Mittheilung der chemischen Thätigkeit. Sauerstoff und Stickstoff sind z. B. durch blosse Erhitzung nicht zu Salpetersäure zu vereinigen; lässt man aber gleichzeitig den Sauerstoff mit Wasserstoff sich verbinden (indem man z. B. diese Verbindung durch Entzündung eines Gasgemenges einleitet, welches Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält), so entsteht nicht nur die Verbindung dieser beiden Körper, Wasser, sondern auch die des Stickstoffs und Sauerstoffs,

Salpetersäure. Man sagt in solchem Falle, die chemische Thätigkei übertrage sich von dem Wasserstoff auf den Stickstoff.

Zersetzung der Verbindungen.

Mit Ausnahme der S. 583 f. genannten 61 Substanzen, welche unzerlegbar sind, lässt sich jede der übrigen bekannten zersetzen. Unter Zersetzung einer Verbindung versteht man das Auftreten mehrerer ungleichartiger Substanzen an der Stelle einer gleichartigen, und zersetzbar ist jeder Körper, aus welchem auf irgend eine Art ungleichartige Substanzen, für sich oder in Verbindung mit anderen, erhalten werden können, deren Gewichte zusammengenommen dem Gewicht jenes Körpers gleich sind. Die Zersetzungsresultate können sich in der Form von Educten oder von Producten zeigen; Educte nennt man sie, wenn sie so auftreten, wie sie als Bestandtheile der vorher bestandenen Verbindung existirten (Kohlensäure und Kalk sind Zersetzungseducte des kohlensauren Kalkes, Wasserstoff und Sauerstoff solche des Wassers), Producte, wenn sie bei der Zersetzung neu gebildete Verbindungen sind (Schwefelkohlenstoff giebt bei dem Verbrennen, der Einwirkung des Sauerstoffs, als Producte schweflige Säure und Kohlensäure; Kalium giebt bei der Einwirkung auf Wasser Wasserstoff als Educt, Kali als Product).

Eine chemische Verbindung wird durch die Wirkung der Schwerkraft nicht zersetzt; einmal homogen dargestellt, bleibt sie es, wenn sie auch einen specifisch schwereren und einen specifisch leichteren Bestandtheil enthält, und es findet keine vorzugsweise Ansammlung des ersteren unten, des letzteren oben in der Verbindung statt. Wo man beobachtete, dass Lösungen nach einiger Zeit unten einen grösseren Gehalt an dem schwereren Bestandtheil (einem Salz z. B.) besassen, als in dem oberen Theile der Flüssigkeit, fand wahrscheinlich durch andere Einflüsse diese ungleiche Vertheilung des Gehaltes statt. (Wenn in einer Salzlösung durch Temperaturerniedrigung eine Ausscheidung von Salz, durch Temperaturerhöhung wieder Auflösen desselben statt hatte, so kann hierdurch die untere Schicht reicher an Salz und specifisch schwerer werden, als die oberen, und diese Schichtung ungleich schwerer Flüssigkeiten und damit ungleiche Vertheilung des Salzgehaltes bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit sehr lange andauern.)

In einzelnen Fällen gehen mit der Zeit Zersetzungserscheinungen vor sich, die wohl nur die Folge anderer, sehr langsam wirkender Ursachen (relativ hoher Temperatur z. B.) sind. Wasserstoffhyperoxyd zerfällt auch in der Kälte, wenn auch sehr langsam, allmälig in Wasser und Sauerstoff; wasserfreie Salpetersäure zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Solche Zersetzungen, wo eine bestimmte äussere Ursache nicht zu erkennen ist, werden Selbstzersetzungen genannt.

Sehr häufig bringt Temperaturveränderung Zersetzung einer

chemischen Verbindung hervor. Kälte lässt aus einer Salzlösung Salz sich abscheiden, Wärme das flüchtige Lösungsmittel unter Zurücklassung des Salzgehalts entweichen. Durch Temperaturerhöhung zerfallen kohlensaurer Kalk, Quecksilberoxyd u. a. in ihre Bestandtheile.

Einige Verbindungen werden schon durch mechanische Einwirkung, Reiben oder Schlagen z. B., zersetzt (Knallsilber, Jodstickstoff u. a.); doch wirkt das mechanische Mittel hier wohl immer nur indirect, durch Freiwerdenlassen eines die Zersetzung bedingenden Agens. In einigen Fällen kann die Wirkung durch locale Wärmeentwickelung verursacht werden, für andere ist es unbekannt, auf was die Einleitung der Zersetzung eigentlich zunächst beruht. Unter vermindertem Druck wird oft eine Verbindung zersetzt, durch Ausscheidung eines flüchtigen Bestandtheils. Wasserhaltige Krystalle von Salzen, welche unter gewöhnlichem Luftdruck unverändert bleiben, zeigen manchmal im luftverdünnten Raume Verwitterung unter Verlust von Wasser; durch Vereinigung von Gasen mit Flüssigkeiten dargestellte Verbindungen geben Gas ab, wenn der auf ihnen lastende Druck vermindert wird.

Die Elektricität wirkt sehr kräftig zerlegend auf viele Verbindungen ein; Ammoniakgas z. B. wird durch andauernd hindurchschlagende elektrische Funken zu Stickstoff und Wasserstoff, Wasser durch den elektrischen Strom zu Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt. Die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes sind S. 547 ff. besonders erörtert worden.

Das Licht kann oft zersetzend einwirken oder Zersetzung befördern. Goldoxyd zersetzt sich z. B. im Sonnenlicht in seine Bestandtheile; Platinchlorid wird in wässeriger Lösung durch Kalkwasser zersetzt, sowie das Sonnenlicht Zutritt hat; Jodäthyl färbt sich im Sonnenlicht durch freiwerdendes Jod braun. Ueber die chemischen Wirkungen des Sonnenlichtes vergl. auch S. 452 ff.; das von anderen Lichtquellen gelieferte Licht übt keinen oder einen viel schwächeren zersetzenden Einfluss aus, wie das Sonnenlicht.

Sehr häufig sind Zersetzungserscheinungen, bei welchen ein wägbarer Körper mitwirkt.

Manchmal verändert der Körper, auf dessen Anwesenheit die Zersetzung einer chemischen Verbindung beruht, sich selbst dabei nicht oder wenigstens nicht in merklicher Weise. Lösungen können z. B. zersetzt werden, wenn Körper, welche im Verhältniss zu ihrer Masse eine sehr grosse Oberfläche haben, mit ihnen in Berührung gebracht werden; man sagt, dass diese Körper durch Flächenwirkung zersetzen. Poröse Kohle bewirkt z. B. in einer Auflösung von Farbestoffen und auch mehreren Salzen Ausscheidung des Gelösten. Pulverförmige Körper bewirken manchmal in Auflösungen von Gasen in Flüssigkeiten, in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser z. B., Ausscheidung des Gases.

Man hat mehrere solche Fälle, wo es ungewiss ist, wie die zersetzende Substanz wirkt, als Contactwirkungen bezeichnet, auch als

katalytische Zersetzungen, und eine Contactwirkung oder katalytische Kraft allgemein da angenommen, wo ein Körper eine Zersetzung bewirkt, ohne dass man an ihm selbst dabei eine Veränderung wahrnehmen kann. So bedingen z. B. viele fein zertheilte Metalle und Metalloxyde, zu Wasserstoffhyperoxyd gebracht, Zersetzung des letzteren in Wasser und Sauerstoff, ohne sich dabei zu verändern; diese Wirkung wird von vielen Chemikern als Contactwirkung oder katalytische Zersetzung bezeichnet, während andere darin eine Zersetzung durch Flächenwirkung sehen, welche letztere indess auch noch nicht näher erforscht ist. Bei einem Wärmegrad, bei welchem chlorsaures Kali noch nicht oder nur sehr langsam zersetzt wird, erleidet mit Kupferoxyd oder Manganhyperoxyd gemengtes chlorsaures Kali rasche Zersetzung, Sauerstoff entwickelt sich lebhaft und es zeigt sich Erglühen in dem Gemenge; an den genannten Oxyden lässt sich hierbei keine Veränderung wahrnehmen, und in Ermangelung besserer Erkenntniss sagt man, dass sie hier durch Contact wirken. Bei einem Wärmegrade, bei welchem der Sauerstoff der Luft auf Weinsäure, Fette oder Wachs sonst noch nicht zersetzend einwirkt, tritt eine langsame Verbrennung dieser Substanzen ein, wenn man sie mit fein zertheiltem Platin gemischt der Einwirkung des Sauerstoffs aussetzt; hier kann die Zersetzung auf der energischeren Wirkung des auf der Oberfläche des Platins verdichteten Sauerstoffs (vgl. S. 213) beruhen.

Als Zersetzung durch Mittheilung der chemischen Thätigkeit oder Uebertragung der chemischen Bewegung bezeichnet man die Fälle, wo ein in Zersetzung bereits begriffener Körper bei Zusatz zu einem anderen in diesem eine ähnliche hervorruft. Thierischer Schleim, welcher unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure fault, bewirkt, in diesem Zustande zu einer Harnstofflösung gesetzt, auch ein Zerfallen des Harnstoffs zu Ammoniak und Kohlensäure; Ferment, welches sich unter steter Kohlensäureentwickelung zersetzt, veranlasst den Zucker, dass dieser sich gleichfalls unter Kohlensäureentwickelung zersetzt.

Am häufigsten wird aber Zersetzung dadurch bewirkt, dass auf eine Verbindung Substanzen einwirken, welche für sich oder deren Bestandtheile zu den Bestandtheilen der Verbindung grössere Verwandtschaft haben, als diese unter sich. Man bezeichnet die Fälle, wo Zersetzung einer Verbindung in der Art stattfindet, dass die Bestandtheile derselben sich unter den mit ihnen in Berührung gebrachten Substanzen diejenigen gleichsam zu neuer Verbindung auswählen, zu welchen sie unter den obwaltenden Umständen die grösste Verwandtschaft haben, als Zersetzungen durch Wahlverwandtschaft.

Wirkt ein unzerlegbarer Körper auf eine Verbindung, oder eine einfachere Verbindung auf eine zusammengesetztere unter Zersetzung ein, so nennt man dieses einen Fall von einfacher Wahlverwandtschaft. Der eine Bestandtheil der Verbindung äussert dann grössere

Verwandtschaft zu dem einwirkenden Körper, als zu dem bisher mit ihm verbundenen Bestandtheil. Schwefelsäure zersetzt den salpetersauren Baryt, indem sie sich an der Stelle der Salpetersäure mit dem Baryt verbindet. Eisen zersetzt in der Glühhitze das Schwefelquecksilber, indem es sich an der Stelle des Quecksilbers mit dem Schwefel verbindet. Chlorcalcium lässt aus wässeriger Chlornatriumlösung Chlornatrium sich ausscheiden, indem es an seiner Stelle sich in dem Wasser löst.

Manchmal ist die durch einfache Wahlverwandtschaft hervorgebrachte Zersetzung nicht vollständig; der eine Bestandtheil bleibt theilweise mit dem anderen verbunden. Glühendes Zink entzieht der Kohlensäure nur einen Theil ihres Sauerstoffs, unter Bildung von Zinkoxyd, und der Kohlenstoff bleibt mit dem anderen Theil des Sauerstoffs zu Kohlenoxyd verbunden. Schwefelsäure treibt aus dem Manganhyperoxyd nur einen Theil des Sauerstoffs aus, und verbindet sich mit dem Mangan und dem anderen Theil des Sauerstoffs. In solchen Fällen verhält sich der eine Bestandtheil zusammen mit einem Theil des anderen so wie ein näherer Bestandtheil der bisher bestandenen Verbindung.

Oft wird, indem der eine Bestandtheil der bisherigen Verbindung mit der zersetzenden Substanz vermöge seiner grösseren Verwandtschaft zu ihr in Verbindung tritt, der andere Bestandtheil nicht im freien Zustande ausgeschieden, sondern auch er geht Verbindung mit der zersetzenden Substanz ein. Bei der Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs, der zersetzenden Einwirkung des Sauerstoffs, verbindet sich der Schwefel mit dem Sauerstoff zu schwefliger Säure, der Kohlenstoff aber gleichfalls mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure. Schwefelsaure Thonerde, zu überschüssiger Kalilösung gesetzt, wird zuerst unter Bildung von schwefelsaurem Kali und Freiwerden von Thonerde zersetzt, die sich dann aber auch mit dem Kali verbindet.

Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft nennt man die Fälle, wo zwei Verbindungen, im Allgemeinen gleicher Ordnung, aufeinander einwirken und die Zersetzung unter Austausch der Bestandtheile vor sich geht. Oft bilden sich dabei wieder zwei Verbindungen gleicher Ordnung: Chlorwasserstoff und Schwefeleisen zersetzen sich unter Bildung von Chloreisen und Schwefelwasserstoff, salpetersaurer Baryt und schwefelsaures Natron unter Bildung von salpetersaurem Natron und schwefelsaurem Baryt.

Manchmal treten nur zwei der vier Bestandtheile, welche die bisher bestandenen zwei Verbindungen bildeten, zu einer neuen Verbindung zusammen, und die beiden anderen Bestandtheile scheiden sich jede für sich aus. Schwefelsaure Thonerde zersetzt sich mit kohlensaurem Kali unter Bildung von schwefelsaurem Kali, aber die Thonerde und die Kohlensäure treten gesondert auf und verbinden sich nicht.

In jeder Verbindung werden die Bestandtheile mit einer gewissen Kraft zusammengehalten; diese Kraft, oder, wenn mehrere Verbindun-

gen sich wechselseitig zersetzen, die Summe der sie zusammenhaltende Kräfte muss bei der Zersetzung überwunden werden. Man pflegt di Verwandtschaftskräfte, welche bereits bestehende Verbindungen zusam menhalten, als ruhende Verwandtschaften zu bezeichnen, im Ge gensatz zu den trennenden, denjenigen, welche auf Zersetzung de bisherigen und Bildung neuer Verbindungen hinarbeiten. Soll Zer setzung eintreten, so muss die Summe der trennenden Verwandtschafte grösser sein, als die der ruhenden. (Zu dem Einfluss der ruhenden Ver wandtschaften rechnet sich auch die Kraft hinzu, mit welcher die Theil chen eines einfacheren Körpers zusammengehalten sind und ihrer Zer theilung zum Zweck der Bildung einer Verbindung widerstreben.) Be der Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch salpetersauren Bary z. B. ist die Summe der (trennenden) Verwandtschaften zwischen de Schwefelsäure und dem Baryt und zwischen der Salpetersäure und den Natron grösser, als die der (ruhenden) Verwandtschaften zwischen de Schwefelsäure und dem Natron und zwischen der Salpetersäure und den Baryt. Auf geschickter Vergrösserung der trennenden Verwandtschaf ten, während die ruhenden unverändert bleiben, beruht oft das Gelinger von Zersetzungen. Bei Einwirkung von Chlor auf Kieselerde ist die Verwandtschaft des Chlors zum Silicium nicht gross genug, die ruhende zwischen Silicium und Sauerstoff zu überwältigen; auch beim Glühen von Kieselerde mit Kohle reicht die Verwandtschaft zwischen Kohle und Sauerstoff nicht hin, jene ruhende Verwandtschaft zu überwinden; lässt man aber jene beiden trennenden Verwandtschaften gleichzeitig einwirken (leitet man Chlor über ein Gemenge von Kieselerde und Kohle bei Glühhitze), so ist jetzt die Summe derselben grösser als die ruhende Verwandtschaft und Zersetzung der Kieselerde unter Bildung von Chlorsilicium und Kohlenoxyd erfolgt.

Eine besondere Art von Verwandtschaft nimmt man manchmal in Fällen an, wo ein Körper vermeintlich durch seine Verwandtschaft zu einer erst noch zu bildenden Substanz wirkt und durch diese Verwandtschaft die Bildung der letzteren Substanz wirklich anrege, dazu disponire; man spricht dann von prädisponirender Verwandtschaft. Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Zink nicht zersetzt, wohl aber bei Anwesenheit von Schwefelsäure, wo der Sauerstoff des Wassers sich mit dem Zink zu Zinkoxyd verbindet, der Wasserstoff des Wassers frei wird; man schreibt häufig die Wirkung der Schwefelsäure auf Rechnung ihrer Verwandtschaft zu dem erst noch zu bildenden Zinkoxyd, und sagt, sie wirke hier durch prädisponirende Verwandtschaft, sie prädisponire die Bildung von Zinkoxyd. Es ist indessen klar, dass ein Körper nur Verwandtschaft ausüben kann zu einem bereits bestehenden, und eine prädisponirende Verwandtschaft im eigentlichsten Sinne des Wortes ist nicht möglich; wo solche anzunehmen ist, ergiebt sich eine Mangelhaftigkeit der, wenn auch gewöhnlich angenommenen, Vorstel-

lungen über die näheren Bestandtheile der Verbindungen, welche an einer solchen Reaction Antheil nehmen.

Nach der Zersetzung von Substanzen, die in Berührung gebracht werden, tritt im Allgemeinen ein Zustand der Ruhe ein; die Zersetzungsproducte bleiben unter denselben Umständen bestehen. Im Allgemeinen finden auch die Zersetzungen unter denselben Umständen stets in demselben Sinne statt und äussert von zwei Körpern stets derselbe eine grössere Verwandtschaft zu einem dritten, als der andere. Unter verschiedenen Umständen kann aber der Erfolg der Zersetzung ein verschiedener sein; wenn sich zwei Körper unter gewissen Umständen zersetzen, so können die Zersetzungsproducte unter anderen Umständen wieder aufeinander einwirken und eine neue Zersetzung kann vor sich gehen, so dass wieder die zuerst bestanden håbenden Körper entstehen. Man bezeichnet es als Fälle reciproker Verwandtschaft, wenn je nach den Umständen die Resultate der Verwandtschaften zwischen denselben Substanzen wechselnde sind.

Solche, die reciproke Verwandtschaft bedingenden Umstände sind namentlich das Mengenverhältniss der in Berührung gebrachten Substanzen, und die Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet. Nur uneigentlich rechnet man oft hierher den Wechsel in den Zersetzungserscheinungen, welcher nicht nur von der Quantität, sondern auch von der verschiedenen Qualität der angewendeten Lösungsmittel bedingt wird, denn im letzteren Falle, wo der Zersetzungserfolg bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel verschieden sein kann, machen sich die eigenthümlichen Verwandtschaften der letzteren selbständig geltend.

Verschiedenheiten in dem Mengenverhältniss der aufeinander einwirkenden Substanzen können Verschiedenheiten in dem Erfolg der Reaction bedingen. Wird Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet, so wird das Wasser zersetzt und das Eisen tritt an die Stelle des freiwerdenden Wasserstoffes mit dem Sauerstoff in Verbindung; wird umgekehrt Wasserstoffgas über das im vorgenannten Versuch gebildete Oxyd des Eisens geleitet, so tritt es an die Stelle des im metallischen Zustande sich ausscheidenden Eisens mit dem Sauerstoff in Verbindung und bildet wieder Wasserdampf. Wirkt also relativ viel Sauerstoff, in der Form von Wasser, auf das Eisen ein, so tritt er mit ihm in Verbindung; wirkt relativ viel Wasserstoff auf das Oxyd des Eisens ein, so gewinnt seine Verwandtschaft zum Sauerstoff die Oberhand. — Ueberschüssige wässerige Salzsäure zersetzt die Fluormetalle unter Bildung von Chlormetallen und Fluorwasserstoff; überschüssige wässerige Flusssäure zersetzt die Chlormetalle unter Bildung von Fluormetallen und Chlorwasserstoff. Ueberschüssige Essigsäure treibt aus salzsauren Salzen etwas Salzsäure aus, Salzsäure aus essigsauren Salzen die Essigsäure.

Mit der Aenderung der Temperatur ändert sich häufig die Grösse

der Verwandtschaft zwischen zwei Körpern, und für verschiedene Paare von Körpern ist diese Aenderung oft sehr verschieden. So kann von zwei Körpern bei niedrigerer Temperatur der eine, bei höherer der andere grössere Verwandtschaft zu einem dritten Körper haben, und demgemäss das Endresultat, welches bei der Berührung der drei Körper erfolgt, je nach der Temperatur ein ganz verschiedenes sein. In der Rothglühhitze zersetzt das Kalium das Kohlenoxyd, vereinigt sich mit dessen Sauerstoff und lässt Kohle sich in freiem Zustande ausscheiden; bei Weissglühhitze zersetzt hingegen die Kohle das Kali, vereinigt sich mit dessen Sauerstoff und setzt das Kalium in Freiheit. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt die Schwefelsäure das kieselsaure Kali unter Ausscheidung der Kieselsäure, bei Glühhitze zersetzt hingegen die Kieselsäure das schwefelsaure Kali unter Austreibung der Schwefelsäure; je nach der Temperatur äussert bald die Schwefelsäure, bald die Kieselsäure grössere Verwandtschaft zum Kali. Bei gewöhnlicher Temperatur, in wässeriger Lösung, zersetzen sich salpetersaurer Kalk und kohlensaures Ammoniak unter Bildung von salpetersaurem Ammoniak und kohlensaurem Kalk; ein Gemenge der letzteren Zersetzungsproducte zeigt aber beim Erhitzen wiederum Zersetzung, und es bildet sich wieder salpetersaurer Kalk und kohlensaures Ammoniak.

Je nach dem Lösungsmittel, welches angewendet wird, oder der Menge desselben kann endlich das Resultat der Verwandtschaften, welche zwischen den zusammengebrachten Substanzen wirksam sind, verschieden sein. Wässerige Essigsäure zersetzt das kohlensaure Kali, treibt aus ihm die Kohlensäure aus und bildet essigsaures Kali; umgekehrt wird essigsaures Kali in alkoholischer Lösung durch eingeleitete Kohlensäure zersetzt, Essigsäure daraus ausgeschieden und kohlensaures Kali gefällt. — Je nach der Menge Wasser, welches der Salpetersäure beigemischt ist, wirkt die letztere auf einige kohlensaure Salze sehr verschieden ein (concentrirt zersetzt sie z. B. die kohlensauren Salze von Bleioxyd, Kalk, Baryt und Natron nicht, verdünnt aber rasch), und mit Alkohol vermischt wirkt sie manchmal anders, als mit Wasser verdünnt (mit Alkohol vermischte Salpetersäure zersetzt z. B. das kohlensaure Kali nicht, concentrirte reine Salpetersäure wie auch mit Wasser verdünnte thut es aber leicht). Es scheint hier mit in Betracht zu kommen, ob das bei Zersetzung entstehende salpetersaure Salz in der vorhandenen Flüssigkeit löslich oder unlöslich ist, im ersteren Falle die Zersetzung vorzuschreiten, im letzteren aber, wo die unlösliche Schicht des anfänglich entstehenden salpetersauren Salzes das noch vorhandene kohlensaure Salz vor weiterer Zersetzung schützt, diese überhaupt nicht wahrnehmbar zu sein. — Kohlensaures Kali, in der vierfachen Menge Wasser gelöst, widersteht der Zersetzung durch Kalk, während es in der zehnfachen Menge oder mehr Wasser gelöst dadurch zersetzt wird und unter Bildung von kohlensaurem Kalk Kali frei wird. — Eine verdünnte Boraxlösung fällt aus einer Auflösung von salpetersaurem Silber-

oxyd gelbbraunes Silberoxyd, eine concentrirte hingegen weisses borsaures Silberoxyd.

Wir haben hier, was sich an allgemeineren Resultaten bei Betrachtung der Verbindungs- und Zersetzungserscheinungen ergiebt, mehr der empirischen Erkenntniss nach zusammengestellt und an Beispielen erläutert, als dass für jeden einzelnen Fall oder jede Classe von Erscheinungen eine Erklärung versucht worden wäre. Welche Ansichten zum Zweck der Erklärung aufgestellt wurden, wie die Verwandtschaft bei der Bildung von Verbindungen und bei Zersetzungen wirkt, wird in einem folgenden Abschnitte ausführlicher erörtert werden.

Unterscheidung der Verbindungen nach den Mengenverhältnissen der Bestandtheile.

Die grosse Zahl der chemischen Verbindungen, der durch Vereinigung ungleichartiger Körper entstandenen gleichartigen Substanzen, zerfällt in zwei Abtheilungen: Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, und Verbindungen nach festen Verhältnissen der Bestandtheile. Der charakteristische Unterschied der Glieder dieser zwei Abtheilungen ist, dass eine kleine Aenderung in der Zusammensetzung bei den ersteren stattfinden kann, ohne dass das Gleichartigsein des Ganzen damit aufgehoben wird, während bei den letzteren eine kleine Aenderung in der Zusammensetzung sofort das Entstehen ungleichartiger Substanzen bedingt.

Wasser und Alkohol bilden nach allen Verhältnissen Mischungen, deren jede ihrer ganzen Masse nach vollkommen gleichartig ist. Einem wässerigen Weingeist, welcher aus 88,9 Procent Wasser auf 11,1 Procent Alkohol besteht, kann man (z. B. durch die Einwirkung von Salzen, welche grosse Verwandtschaft zum Wasser haben) so viel Wasser entziehen, dass nun der wässerige Weingeist z. B. 87,2 Procent Wasser auf 12,8 Procent Alkohol oder 86 Procent Wasser auf 14 Procent Alkohol enthält; es wird dadurch ein Aufhören des Gleichartigseins der Flüssigkeit keineswegs bedingt, und der wässerige Weingeist ist somit eine Verbindung in veränderlichen Verhältnissen. — Sauerstoff und Wasserstoff verbinden sich zu Wasser, einem gleichartigen Körper, in welchem 88,9 Procent Sauerstoff und 11,1 Procent Wasserstoff enthalten sind; entzieht man dem Wasser (z. B. durch Einwirkung von Metallen, welche zu dem Sauerstoff grosse Verwandtschaft haben) etwas Sauerstoff, so entsteht nicht etwa wieder ein gleichartiger Körper mit etwas kleinerem Sauerstoffgehalt und etwas grösserem Wasserstoffgehalt, als der des Wassers ist, sondern zwei ungleichartige Körper entstehen, Wasser von der Zusammensetzung wie vorher und freier Wasserstoff.

Gold und Silber lassen sich zu Verbindungen vereinigen, deren jede durch und durch gleichartig ist; vom reinen Gold bis zum reinen Silber sind Verbindungen in allen möglichen Verhältnissen denkbar, Verbindungen in veränderlichen Verhältnissen. — Kupfer lässt sich mit Sauer-

stoff im Verhältniss von 88,8 Procent Kupfer auf 11,2 Procent Sauerstoff zu einem gleichartigen Körper, dem rothen Kupferoxydul, vereinigen. Entzieht man dieser Verbindung Sauerstoff, durch die Einwirkung von etwas Wasserstoff in der Hitze z. B., so entsteht nicht eine gleichartige Substanz mit etwas grösserem Kupfer- und kleinerem Sauerstoffgehalt, als der des Kupferoxyduls ist, sondern ein mechanisches Gemenge von Kupferoxydul und metallischem Kupfer. Lässt man auf das rothe Kupferoxydul neue Mengen Sauerstoff unter günstigen Verhältnissen, wo die Verbindung des letzteren erfolgt, einwirken, so erhält man nicht neue gleichartige Substanzen mit allmälig abnehmendem Kupfergehalt und allmälig zunehmendem Sauerstoffgehalt, sondern Gemenge von dem rothen Kupferoxydul mit schwarzem Kupferoxyd, in welchem letzteren 79,8 Procent Kupfer mit 20,2 Procent Sauerstoff zu einer gleichartigen Substanz verbunden sind; die Gemenge sind als solche durch mechanische Mittel, das Mikroskop z. B., erkennbar. Die Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff sind Verbindungen nach festen Verhältnissen.

Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen brauchen nicht nothwendig solche zu sein, deren Bestandtheile sich in allen Verhältnissen zu gleichartigen Substanzen vereinigen lassen, und Verbindungen nach festen Verhältnissen sind nicht lediglich solche, deren Bestandtheile nur nach einem Verhältniss sich zu einem gleichartigen Körper verbinden lassen. Aber für jede Verbindung der ersteren Art ist das Charakteristische, dass sie überhaupt, wenn auch nur innerhalb gewisser Grenzen, eine allmälige, stetig wachsende Aenderung der Zusammensetzung vertragen kann, ohne dass dadurch das Gleichartigsein nothwendig aufhört; und die Verbindungen der letzteren Art haben das als Kennzeichen, dass mindestens innerhalb gewisser Grenzen eine allmälige, stetig wachsende Aenderung bei ihnen nothwendig das Gleichartigsein aufhören lässt. Die Lösung eines Salzes in Wasser ist eine Verbindung in veränderlichen Verhältnissen, wenngleich zur Lösung einer gewissen Menge des Salzes eine gewisse Menge Wasser erforderlich ist; denn die letztere Menge Wasser ist im Allgemeinen je nach der Temperatur veränderlich, und die gesättigte Salzlösung lässt sich mit allmälig zunehmenden Mengen Wasser vereinigen, ohne dass Ungleichartiges entsteht. Das Mangan geht mit Sauerstoff eine grosse Anzahl Verbindungen, in sehr verschiedenen Verhältnissen ein, von welchen die wichtigsten das Manganoxydul (mit 77,5 Procent Mangan), das Manganoxyd (mit 69,7), das Manganhyperoxyd (mit 63,3), die Mangansäure (mit 53,5) und die Uebermangansäure (mit 49,6 Procent Mangan) sind; wir haben hier Verbindungen in sehr verschiedenen, aber doch nicht nach veränderlichen Verhältnissen, denn jede der angeführten Oxydationsstufen des Mangans, im reinen Zustand gleichartig, liefert ungleichartige Körper, wenn man ihren Mangan- oder Sauerstoffgehalt allmälig, um ein Kleines, zu verändern sucht.

Zu der fundamentalen Verschiedenheit der Verbindungen nach ver-

änderlichen und der nach festen Verhältnissen, welche schon in der Be nennung ausgedrückt ist, gesellen sich noch andere, welche in viele Fällen zur Unterscheidung beider Classen von Verbindungen mit benutz werden.

Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen haben im Allge meinen, wenn unter verschiedenen Umständen dargestellt, verschieden Zusammensetzung; Schwefelkohlenstoff löst Schwefel je nach der Tempe ratur in wechselnder Menge, Wasser absorbirt Sauerstoff je nach den Druck und der Temperatur in wechselnder Menge. Verbindungen nach festen Verhältnissen zeigen sich hinsichtlich der Zusammensetzung un abhängiger von solchen Umständen; Wasserstoff uud Sauerstoff vereini gen sich unter allen Umständen nach demselben Verhältniss zu Wasser in der Kälte und unter stärkerem Druck dargestelltes Quecksilberoxyd enthält nicht mehr Sauerstoff, als bei erhöhter Temperatur und unter ge ringerem Druck dargestelltes Quecksilberoxyd.

Die Eigenschaften der Verbindungen nach veränderlichen Verhält nissen liegen in der Mitte zwischen denen der Bestandtheile oder bilden mindestens Uebergänge zwischen denselben; je mehr eine solche Verbindung von dem einen Bestandtheil enthält, um so mehr kommen ihre Eigenschaften mit denen dieses Bestandtheils überein. Die Eigenschaften der Verbindungen nach festen Verhältnissen sind hingegen ganz andere, als die der Bestandtheile; auch wenn eine Verbindung nach festen Verhältnissen einen Bestandtheil in überwiegender Menge enthält, weichen ihre Eigenschaften von denen dieses Bestandtheils ganz ab.

Mischungen von Alkohol und Wasser zeigen z. B. um so mehr das chemische Verhalten, das specifische Gewicht, die Flüchtigkeit eines der Bestandtheile, je reicher sie an diesem sind; eine Verbindung in festen Verhältnissen von Brom und Quecksilber, welche beiden Körper bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, ist fest, schmilzt erst bei starker Hitze und zeigt weder das chemische Verhalten des Broms, noch das des Quecksilbers. Eine Mischung oder Verbindung in veränderlichen Verhältnissen der zwei neutralen, in Wasser wenig löslichen, nicht condensirbaren Gase Stickstoff und Wasserstoff zeigt ganz die Eigenschaften der Bestandtheile, während dieselben Bestandtheile in Verbindung nach bestimmtem Verhältniss das Ammoniakgas geben, welches alkalisch reagirt, in Wasser sich reichlich löst und durch leicht erreichbare Grade von Kälte und Druck zu einer Flüssigkeit condensirbar ist. Kohlenstoff, dessen Schmelzung noch nicht gelang und dessen Verflüchtigung bei den höchsten erreichbaren Temperaturen noch zweifelhaft ist, und Schwefel, welcher erst bei 115° C. schmilzt und erst über 400° C. siedet, geben als Verbindung nach festem Verhältniss den Schwefelkohlenstoff, einen noch bei sehr niedrigen Temperaturen (selbst noch unter — 50° C.) flüssig bleibenden und schon bei 46° C. siedenden Körper. Das gelbe Chlorgas und das farblose Wasserstoffgas geben gelblich gefärbte Mischungen oder Verbindungen in veränderlichen Verhältnissen, als Verbindung

in festem Verhältniss aber das farblose Chlorwasserstoffgas. Es geben die farblosen Gase Stickstoff und Sauerstoff, deren Mischungen oder Verbindungen in veränderlichen Verhältnissen auch farblos sind, nach bestimmten Verhältnissen Verbindungen, welche theils farblose Gase (Stickoxydul und Stickoxyd), theils gelbrothe Dämpfe (salpetrige Säure und Untersalpetersäure) sind. — Unter Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen ist eine solche, welche auf 99,2 Procent des einen Bestandtheils nur 0,8 Procent des andern enthält, in den meisten Eigenschaften mit denen des Bestandtheils fast ganz übereinstimmend, welcher sie zum überwiegend grossen Theile zusammensetzt; bei der Verbindung nach festem Verhältniss aus 99,2 Procent Jod auf 0,8 Procent Wasserstoff, dem Jodwasserstoff, genügt der Gehalt an der so kleinen Menge des letzteren Bestandtheils, um aus dem intensiv gefärbten, nicht sauren, in Wasser nur wenig löslichen, erst gegen 200° C. siedenden Jod das farblose, stark saure, in Wasser reichlich lösliche, nur durch künstliche Mittel zu einer Flüssigkeit condensirbare Jodwasserstoffgas entstehen zu lassen.

Bei der Bildung von Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen hängt die eintretende Temperaturveränderung wesentlich von den Aenderungen in den physikalischen Zuständen, den Aggregatformen, ab. Da jeder Körper in Gas- oder Dampfform eine gewisse Menge Wärme latent enthält, welche bei dem Uebergang in einen anderen Aggregatzustand frei wird, jeder Körper bei dem Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand Schmelzwärme bindet, so erklärt es sich, weshalb bei der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten zu Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen Erwärmung, bei der Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit zu einer Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen Temperaturerniedrigung eintritt. — Bei der Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen wird hingegen in der Regel Wärme frei. — (Vergl. hierüber den Abschnitt über Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen.)

Die Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen ist oft von der nach veränderlichen begleitet. In derselben gleichartigen Substanz können sich beiderlei Arten von Verbindungen vorfinden. Dann ist die Substanz meistens eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen aus Verbindungen in festen Verhältnissen (wässserige Lösungen von Salzen oder Säuren, Absorptionen von Gasen z. B.), seltener eine Verbindung nach festem Verhältniss aus Bestandtheilen, deren einer oder mehrere nach veränderlichen Verhältnissen zusammengesetzt sind (solche sind die später zu besprechenden sogenannten isomorphen Mischungen, wie z. B. eisenhaltiger Kupfervitriol, in welchem Schwefelsäure und Wasser nach bestimmtem Verhältniss mit einer Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen aus Kupferoxyd und Eisenoxydul verbunden sind).

Auch bezüglich der Zersetzungserscheinungen verhalten sich die beiden Classen chemischer Verbindungen verschieden; bei den Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen kann durch allmälige Aende-

rung der die Zersetzung bedingenden Umstände eine stetige Aend rung in der Zusammensetzung der Substanz bewirkt werden, wobei die selbst in jedem Zeittheilchen gleichartig ist. Bei den Verbindung nach festen Verhältnissen bewirkt hingegen eine allmälige Aenderu der die Zersetzung bedingenden Umstände nicht eine stetige, sonde eine bei einem bestimmten Grade der Umstände eintretende und da vollständig oder in einem gewissen Maasse sich vollendende Zersetzun und im letzteren Falle kann eine Steigerung der die Zersetzung bedi genden Umstände erst später, wenn diese bis zu einem höheren Gra getrieben sind, Fortsetzung der Zersetzung eintreten lassen; die Ze setzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen bei allmälig Steigerung der die Zersetzung bedingenden Umstände ist nicht eine d Steigerung entsprechend stetig vorschreitende, sondern entweder ein sowie sie begonnen hat, auch sich vollendende, oder eine sprungweis auftretende.

Ein Beispiel einer stetig vorschreitenden Zersetzung ist das Auskry stallisiren der meisten Salze aus ihrer wässerigen Lösung. Wasser, m überschüssigem salpetersaurem Kali in Berührung und öfters umgerühr löst davon bei 21° C. bis zu einem Drittheil seines Gewichts auf; die ge sättigte Lösung scheidet beim Abkühlen auf 20° C. eine gewisse Meng des Salzes aus, bei weiterer Abkühlung entspricht jeder noch so kleine Temperaturerniedrigung eine gewisse Menge neu ausgeschiedenen Sal zes. — Ein ähnliches Verhalten zeigen die Lösungen mehrerer Salze i Wasser bei dem Zersetzen durch Erwärmen (solcher Salze, bei welche die gewöhnliche Temperatur nicht schon eine relativ hinlänglich hoh ist, um die Verwandtschaft des Salzes zum Wasser vollständig zu über winden und die Lösung allmälig zu rückständigem Salz und verdunsten dem Wasser zu zersetzen). Eine concentrirte Chlorcalciumlösung (so auc wässerige Schwefelsäure) erhält sich bei einer gewissen Temperatur, ohn Wasser verdampfen zu lassen; bei einer nur etwas erhöhten Temperatu verflüchtigt sich etwas Wasser, erst bei nochmals etwas, wenn auch we nig, gesteigerter Temperatur eine neue Menge, und so fort, bis ein Punk erreicht ist, wo die bisherige Verbindung nach veränderlichen Verhält nissen in eine nach festen Verhältnissen übergegangen ist.

Anderer Art, sprungweise eintretend, sind die Zersetzungen, welch Verbindungen nach festen Verhältnissen durch Temperaturveränderung erleiden. Krystallisirter Kupfervitriol, welcher auf 80 Gewichtstheil wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd 45 Theile Wasser enthält, verliert von diesen im luftleeren Raume bei 20° C. 27 Theile; bei weiterem Erwärmen tritt zunächst keine weitere Verflüchtigung von Wasse ein, aber bei etwa 38° C. entweichen noch 9 Theile Wasser; man kann jetzt wieder die Temperatur steigern, ohne dass aus dem Rückstand etwas von dem darin noch enthaltenen Wasser austritt, erst bei etwa 230° C. entweichen die letzten 9 Gewichtstheile Wasser. Das successive Austreten von Wasser findet hier nicht stetig, sondern sprungweise statt.

So wie eine Temperatur erreicht ist, bei welcher weitere Zersetzung, Austreten von Wasser, beginnt, vollendet diese sich auch bei derselben bis zu einem gewissen Grade. Durch eine geringe Steigerung der Wärme über eine solche Temperatur hinaus kann das Entweichen der austretenden Menge Wasser zwar beschleunigt, nicht aber die Menge des austretenden Wassers vermehrt werden, wenn nicht die Steigerung der Temperatur so bedeutend ist, dass die nächst höhere, in der Wirklichkeit scharf abgegrenzte Zersetzungstemperatur erreicht wird. — Eine gesättigte wässerige Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul setzt bei Temperaturen gegen 100° C. Krystalle ab, welche nach festem Verhältniss auf 76 Theile wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul 27 Theile Wasser enthalten; bei niedrigerer Temperatur, 20 bis 40° C., rhombische Krystalle, welche auf 76 Theile wasserfreies Salz 36 Theile Wasser enthalten; bei 7 bis 20° C. triklinometrische Krystalle von der Form des Kupfervitriols, in welchen sich auf 76 Theile wasserfreies Salz 45 Theile Wasser finden; und endlich unter 6° C. monoklinometrische Krystalle von der Form des Eisenvitriols, welche auf 76 Theile wasserfreies Salz 63 Theile Wasser enthalten. Die Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, übt einen Einfluss darauf aus, wie reich an Wasser die sich ausscheidende Verbindung ist, ob in derselben auf 76 Theile wasserfreies Salz 63 oder nur 45, oder 36, oder 27 Theile Wasser enthalten sind. Aber der Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung ist hier wieder, da es sich um Verbindungen nach festen Verhältnissen handelt, ein nicht stetig, sondern sprungweise wirkender; es giebt z. B. keine Temperaturen, bei welchen sich gleichartige Krystalle bildeten, die auf 76 Theile wasserfreies Mangansalz weniger als 45 und mehr als 36 Theile Wasser enthielten.

Eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen ist die durch Absorption von Sauerstoffgas in Wasser gebildete Flüssigkeit; eine Sauerstoffverbindung nach festem Verhältniss hingegen das Quecksilberoxyd. Mit Sauerstoffgas bei 0° C. gesättigtes Wasser, eine gleichartige Flüssigkeit, erleidet Zersetzung, so wie die Temperatur steigt, und ganz stetig entweichen bei steigenden Temperaturen immer grössere Mengen Sauerstoffgas; bei 17° C. enthält die Flüssigkeit viel weniger Sauerstoff in Verbindung, als es bei 0° C. der Fall war, aber die bei 17° C. noch darin enthaltene Sauerstoffmenge bleibt in Verbindung mit dem Wasser, wenn die Temperatur nicht noch höher gesteigert wird. — Ganz anders ist es mit der Zersetzung des Quecksilberoxyds durch Erhitzen. Bis zu einem hohen Temperaturgrade entweicht keine Spur Sauerstoff, und ist einmal die Zersetzungstemperatur erreicht, so vollendet sich auch bei ihr die Zersetzung in Quecksilber und Sauerstoff vollständig, wenn auch langsam; es entweicht nun nicht etwa nur ein Theil Sauerstoff, bei etwas verstärkterer Hitze wieder ein Theil und so fort; es ist das stärkere Erhitzen nicht absolut nothwendig, wenn auch der Beschleunigung der Zersetzung förderlich.

Die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen werden i Allgemeinen durch Kräfte derselben Art zersetzt, wie die nach fest Verhältnissen. Sind auch die letzteren meistens durch grössere Ve wandtschaft der Bestandtheile zueinander zusammengehalten, als d ersteren, so ist dieses doch nicht immer der Fall. Ein Bestandthe welcher mit einem anderen nach bestimmtem Verhältniss vereinigt i kann dieser Verbindung durch die Einwirkung einer Substanz entzog werden, mit welcher er nur Verbindungen nach veränderlichen Verhäl nissen eingeht. Eine grössere Menge Wasser entzieht z. B. dem zwe fach-schwefelsauren Kali oder dem dreifach-salpetersauren Wismuthoxy Verbindungen nach festen Verhältnissen, einen Theil der Säure, um sic damit nach veränderlichen Verhältnissen zu vereinigen. Alkohol entzie einzelnen Salzen, welche Wasser in Verbindung nach festen Verhältni sen enthalten, dasselbe mindestens theilweise und macht sie verwitter so z. B. dem Eisenvitriol. Einige kohlensaure Salze verlieren beim E hitzen in Wasserdampf Kohlensäure bei Temperaturen, wo sie für sic noch nicht zersetzt werden, und wo auch eine Verbindung nach feste Verhältnissen zwischen ihrer Basis und dem Wasser nicht existirt; di austretende Kohlensäure bildet hierbei mit dem Wasserdampf nur M schungen nach veränderlichen Verhältnissen.

Die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen bilden sic häufig aus chemisch ähnlichen Substanzen; die Metalle bilden solche un tereinander, die flüchtigen Oele mischen sich, u. s. f. Die Verbindun gen nach festen Verhältnissen bestehen meistens aus chemisch unähnli chen Substanzen; metallische Substanzen vereinigen sich zu solchen Ver bindungen mit nicht metallischen, saure mit neutralen u. s. w. Aber au die Aehnlichkeit oder Unähnlichkeit der Bestandtheile lässt sich doc keine sichere Unterscheidung der beiden Classen von Verbindunge gründen; sehr unähnliche Körper können sich in veränderlichen Ver hältnissen vereinigen (Chlorgas löst sich in Wasser, Weingeist löst viel Salze) und sehr ähnliche können zu Verbindungen nach festen Verhält nissen zusammentreten (Chlor und Jod gehen z. B. solche Verbindun gen ein).

Manche Chemiker stellen die Verbindungen nach veränderliche Verhältnissen, die sogenannten Mischungen, den Verbindungen nac festen Verhältnissen als den eigentlichen chemischen Verbindun gen geradezu gegenüber; man hat beide Arten von Verbindungen öfter als durch wesentlich verschiedene Kräfte gebildet betrachtet. Doc scheint die letztere Ansicht weniger Wahrscheinlichkeit für sich zu ha ben; welche Vorstellung man sich von dem Unterschied der beide Arten Verbindungen machen kann, findet besser in dem Abschnitt übe die Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen und die atomistisch Theorie seine Stelle.

Ueber die Zusammensetzung der Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen.

Bestandtheile, welche sich nach veränderlichen Verhältnissen zu Verbindungen vereinigen, können dies entweder nach allen Verhältnissen thun (Gold und Silber, Wasser und Weingeist, Wasserstoffgas und Stickstoffgas) oder nur innerhalb gewisser Grenzen.

Grenzverhältnisse, über welche hinaus oder zwischen welchen ein Körper Nichts mehr von dem anderen unter Bildung einer gleichartigen Verbindung aufnehmen kann, zeigen sich im Allgemeinen seltener bei Körpern von gleichem Aggregatzustande als bei solchen von ungleichem. Unter den Körpern mit gleichem Aggregatzustande kommt bei Gasen ein Grenzverhältniss niemals vor; wohl aber bei flüssigen (bei gewöhnlicher Temperatur kann Aether sich mit etwas, doch nur sehr wenig Wasser mischen, Wasser sich mit höchstens $^1/_{10}$ seines Gewichtes an Aether zu einer gleichartigen Flüssigkeit mischen) und bei festen (bei einigen Mischungen isomorpher Körper scheinen solche Grenzverhältnisse statt zu haben). Genauer untersucht ist das Statthaben und die Veränderlichkeit solcher Grenzverhältnisse für die Verbindungen von Körpern mit ungleichartigen Aggregatzuständen, namentlich für die Verbindungen von festen oder flüssigen mit flüssigen (Lösungen), und von flüssigen mit gasförmigen Körpern (Absorptionen).

Auf die Menge des festen oder flüssigen Körpers (wir bezeichnen denselben in dem Folgenden, da er in der Mehrzahl der genauer untersuchten Fälle ein fester Körper ist, als festen Körper), welche in einer Flüssigkeit gelöst sein kann, hat namentlich die Temperatur Einfluss (einzelne Angaben, wonach auch starke Veränderungen im Druck darauf von Einfluss sein sollen, sind zu vereinzelt und nicht hinlänglich constatirt, um daraus etwas Sicheres ableiten zu können).

Für die Bestimmung der Löslichkeit eines festen Körpers in ein Flüssigkeit bringt man die letztere mit einem Ueberschuss des erster längere Zeit, unter öfterem Umrühren, bei constanter Temperatur in B rührung, oder erwärmt (um vollständiger Sättigung sicher zu sein) einig Grade über die Temperatur, für welche man eine Bestimmung beabsicl tigt, und lässt dann bis zu dieser erkalten; ist noch etwas von de festen Körper ungelöst vorhanden, so scheidet sich bei dem Abkühle das, was bei der niedrigeren Temperatur nicht in Lösung gehalten we den kann, sofort ab und das Eintreten einer Uebersättigung der Lösun (vgl. S. 611 ff.) ist nicht zu befürchten. Von der klaren gesättigte Lösung, deren Temperatur ermittelt ist, wird etwas in ein tarirtes Ge fäss gegossen und das Gewicht dieser Menge Lösung bestimmt. Bei Be stimmungen der Löslichkeit für höhere Temperaturen ist besondere Vor sicht anzuwenden, dass nicht bei dem Uebergiessen der Lösung diese schon ehe sie in das tarirte Gefäss gelangt, durch Erkalten etwas vo dem Gelösten ausscheide. Der Gehalt an dem gelösten festen Körpe wird entweder durch Abdampfen der Lösung und Wägen des Rückstan des (wenn dieser bei einer gewissen Temperatur getrocknet eine con stante Zusammensetzung hat und genaue Wägung zulässt, z. B. nich hygroskopisch ist) oder durch die Bestimmung des gelösten Körpers ode eines der Bestandtheile, aus welchen er in bekanntem Verhältnisse zu sammengesetzt ist, auf analytisch-chemischem Wege ermittelt; di Menge des Lösungsmittels ergiebt sich dann aus der Differenz. — 5,287 Grm. bei 10° C. gesättigter Lösung von schwefelsaurem Kali z. B liessen 0,485 Rückstand (oder ergaben bei der Analyse so viel Schwe felsäure, als 0,485 schwefelsaurem Kali entspricht); in der Lösung ware also 0,485 schwefelsaures Kali auf 5,287 — 0,485 = 4,802 Wasse enthalten, oder 100 Wasser lösen bei 10° C. 10,1 schwefelsaures Kali.

In der Regel zeigt es sich, dass ein fester Körper in der Wärme i reichlicherer Menge durch eine Flüssigkeit aufgenommen werden kann als in der Kälte; doch ist die Zunahme der Löslichkeit in verschiedene Fällen sehr ungleich. Chlornatrium ist in Wasser von verschiedene Temperaturen in so nahezu gleicher Menge löslich, dass man es öfter als gleichlöslich bei denselben betrachtet (nach neueren Bestimmunge lösen indess 100 Thle. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 36, bei de Siedhitze des Wassers etwas über 39 Thle. Chlornatrium; in der S. 607 stehenden graphischen Darstellung ist noch gleiche Löslichkeit, 37 Chlornatrium in 100 Wasser, für jede Temperatur angenommen). — Bei den meisten Salzen ist die Zunahme der Löslichkeit bei steigender Temperatur unzweifelhaft. Bei einigen ist die Zunahme der Löslichkeit de Steigerung der Temperatur genau proportional, bei anderen (und dies ist der bei Weitem häufigere Fall) wächst die Löslichkeit viel rascher, als die Temperatur zunimmt. 100 Wasser lösen z. B.

			Differenz
von Chlorkalium bei . . .	0°	29,23	
„ „ „ . . .	20	34,70	5,47
„ „ „ . . .	40	40,18	5,48
„ „ „ . . .	60	45,66	5,48
von salpetersaurem Kali bei	0	13,32	
„ „ „ „	20	31,70	18,38
„ „ „ „	40	63,97	32,27
„ „ „ „	60	110,33	46,36

Bei dem Chlorkalium werden für gleiche Temperatursteigerungen (um je 20° C.) gleiche weitere Mengen Salz (je 5,48 Thle.) aufgenommen; es lässt sich leicht berechnen, dass die für eine Temperatursteigerung um je 1° C. weiter in Auflösung kommende Menge Chlorkalium (für 100 Wasser als Lösungsmittel) = 0,274 ist. Bei dem salpetersauren Kali ist aber die Zunahme der Löslichkeit viel grösser, als die der Temperatur; bei Erwärmung einer bei 0° gesättigten Lösung, die hier auf 100 Wasser 13,32 Salz enthält, um 20° C. können weitere 18,38 Thle. aufgenommen werden; bei Erwärmung einer bei 20° C. gesättigten Lösung um weitere 20° C. kommen nicht nochmals weitere 18,38, sondern vielmehr 32,27 Thle. Salz in Lösung.

Für die Löslichkeit eines Salzes, wenn man darunter die von 100 Theilen Wasser höchstens aufnehmbare Menge des Salzes versteht, erhält man, wenn die Zunahme der Löslichkeit der Zunahme der Temperatur genau proportional ist, den Ausdruck $L = A + B \,.\, t$, wo L die Löslichkeit bei der Temperatur t^0, A die Löslichkeit bei 0°, B die Zunahme der Löslichkeit für je 1° C. Temperaturerhöhung bedeutet. Salze, bei welchen diese so regelmässige Veränderung der Löslichkeit statt hat, sind z. B. folgende. Es lösen 100 Wasser bei t^0:

von schwefelsaurem Kali . . $L = 8{,}36 + 0{,}1741\, t$,
„ Chlorkalium . . . . . . $L = 29{,}23 + 0{,}2738\, t$,
„ wasserfreiem Chlorbaryum $L = 32{,}62 + 0{,}2711\, t$.

Trägt man auf einer horizontalen Linie, deren Abtheilungen Temperaturgrade bedeuten, auf die den verschiedenen Temperaturgraden entsprechenden Punkte Perpendikel auf, deren Länge der Löslichkeit eines solchen Salzes für diese Temperatur entspricht, so liegen die Endpunkte dieser Perpendikel in einer geraden Linie, die um so horizontaler liegt, je geringer, um so steiler, je grösser die Zunahme der Löslichkeit für steigende Temperaturen bei dem Salze ist.

Die Löslichkeit der Salze, bei welchen die Löslichkeitszunahme der Steigerung der Temperatur nicht genau proportional ist, lässt sich durch einen empirischen Ausdruck von der Form

$$L = A + B \,.\, t + C \,.\, t^2 + D \,.\, t^3$$

repräsentiren, einen ähnlichen, wie er z. B. angewendet worden war, um

auszudrücken, wie die Grösse des Volumens einer Flüssigkeit von de Temperatur abhängt (vergl. S. 203). A, B, C und D sind auch hie Grössen, welche aus Bestimmungen der verschiedenen Werthe von l für verschiedene Temperaturen ermittelt werden müssen; man kann als dann für jede Temperatur zwischen diesen Versuchstemperaturen di Löslichkeit mittelst der Formel finden. Es werden z. B. von 100 Thln Wasser bei t^0 gelöst:

von salpetersaurem Kali:

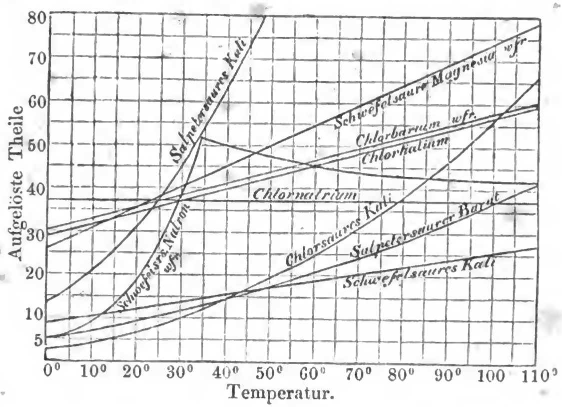
$$L = 13{,}32 + 0{,}5738\,t + 0{,}017168\,t^2 + 0{,}0000035977\,t^3;$$

von salpetersaurem Baryt:

$$L = 5{,}00 + 0{,}17179\,t + 0{,}0017406\,t^2 - 0{,}0000050035\,t^3.$$

Die folgende Figur zeigt die Löslichkeit mehrerer Salze für verschiedene Temperaturen; sie ist nach dem Vorstehenden leicht verständlich. Die Angaben der Löslichkeit beziehen sich durchweg auf wasserfreie Salze; in Beziehung hierauf und hinsichtlich der Löslichkeit des schwefelsauren Natrons wird später (vgl. S. 609 ff.) noch Einiges erörtert werden.

Auflöslichkeit der Salze in 100 Theilen Wasser.



Temperaturveränderungen wirken bezüglich der Löslichkeit eines Salzes wie der Zusatz einer anderen Substanz zu der Lösung. Der Zusatz von Weingeist zu der Lösung von Salzen, welche in Wasser leichter löslich sind, bedingt deren Abscheidung, wie es Temperaturerniedrigung bei so vielen Salzlösungen thut; Zusatz von Wasser zu der weingeistigen Lösung von Substanzen, welche in Wasser nur wenig löslich oder unlöslich sind, bewirkt die Ausscheidung derselben gleichfalls, wie es Temperaturerniedrigung der nicht mit Wasser versetzten Lösung thun würde. Die Krystallisation eines Salzes kann man oft nach Belieben bewirken

durch Abkühlung der Lösung, oder durch Zusatz einer anderen Substanz zu der Lösung bei gleichbleibender Temperatur. Die Löslichkeit des salpetersauren Natrons in Wasser lässt sich verringern durch Zusatz von Chlornatrium zu der Lösung, wie durch Abkühlung; die Löslichkeit des salpetersauren Bleioxyds in Wasser lässt sich vergrössern durch Zusatz von salpetersaurem Kali, wie durch Temperaturerhöhung.

Aus der Löslichkeit eines festen Körpers in einer Flüssigkeit lässt sich nicht auf die Löslichkeit in einer anderen Flüssigkeit schliessen, aus der Veränderung der Löslichkeit in der einen Flüssigkeit je nach der Temperatur auch nicht darauf, wie sich die Löslichkeit in der anderen Flüssigkeit mit der Temperatur ändert.

Wenn ein fester Körper, mit einem Lösungsmittel in Berührung, erwärmt wird und dabei durch die Wärme seinen Aggregatzustand ändert, so wirkt dieser Umstand, so viel bis jetzt bekannt ist, auf die Löslichkeit nicht in der Art ein, dass im Moment des Schmelzens die Löslichkeit sprungweise vergrössert würde. Wallrath, Paraffin, mehrere feste fette Säuren schmelzen noch unter dem Siedepunkte des Weingeistes, und man hat deshalb die Löslichkeit dieser Körper in Weingeist für Temperaturen unter und über dem Schmelzpunkte derselben bestimmen können; sie ist unter und über dem Schmelzpunkte eine sich stetig ändernde, und das Flüssigwerden an sich scheint die Löslichkeit einer Substanz nicht zu vergrössern.

So wenig diese Veränderung des Aggregatzustandes, eine physikalische Veränderung, auf die Löslichkeit Einfluss zu haben scheint, einen so entschiedenen Einfluss übt eine chemische Veränderung auf die Löslichkeit. Nur wenige Salze lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur im wasserfreien Zustande in Wasser auf (bilden Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, deren einer näherer Bestandtheil wasserfreies Salz, der andere Wasser ist); meistens vereinigen sie sich mit einer gewissen Menge Wasser zu einer Verbindung nach festem Verhältniss, und diese erst verbindet sich weiter mit der übrigen Menge Wasser zu einer Lösung nach veränderlichen Verhältnissen. Namentlich von der Temperatur hängt es ab, ob ein Salz als wasserfreies oder mit Wasser nach festem Verhältniss verbunden in Wasser gelöst ist, und in letzterem Falle, nach welchem bestimmten Verhältniss es mit Wasser verbunden ist. Chlornatrium löst sich bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher eine Verbindung desselben mit Wasser nach festem Verhältniss nicht bestehen zu können scheint, wohl als wasserfreies Salz in Wasser auf; in der auf — 5° C. erkalteten Lösung, aus welcher bei noch weiterem Abkühlen Krystalle einer Verbindung von Chlornatrium und Wasser nach festem Verhältnisse (mit 62 Proc. Chlornatrium und 38 Proc. Wasser) sich ausscheiden, ist es wohl in Form dieser Verbindung, als wasserhaltiges Salz, gelöst. Im Allgemeinen ist anzunehmen, dass jedes Salz, welches sich unter Temperaturerhöhung in Wasser auflöst, mit einem Theile des letzteren eine Verbindung nach festem Verhältniss

eingeht. In den Lösungen wasserhaltiger Salze ist Wasser in zweierlei Form zu unterscheiden: das mit dem Salze nach festem Verhältniss verbundene, und das mit dieser wasserhaltigen Verbindung nach veränderlichem Verhältniss vereinigte.

Da die Eigenschaften der Verbindungen in festen Verhältnissen von denen der Bestandtheile im Allgemeinen verschieden sind, kann ein Salz als wasserfreies eine andere Löslichkeit besitzen, als wenn es mit Wasser nach festem Verhältniss verbunden ist, und im letzteren Falle kann es verschiedene Löslichkeiten haben, wenn es nach verschiedenen, aber festen Verhältnissen Verbindungen mit Wasser einzugehen im Stande ist.

Die durch die graphische Darstellung auf S. 607 gegebenen Löslichkeitsbestimmungen enthalten somit in sofern etwas willkürlich Angenommenes oder sie lassen etwas Wesentliches unberücksichtigt, als sie für einige Salze, die mit Wasser Verbindungen nach festen Verhältnissen einzugehen im Stande sind (schwefelsaure Magnesia, Chlorbaryum, schwefelsaures Natron), die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen so wiedergeben, wie wenn hier wasserfreies Salz gelöst wäre. Es sind hier z. B. direct die Resultate der Versuche verzeichnet, wieviel wasserfreie schwefelsaure Magnesia in bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen auf 100 Thle. Wasser gefunden wurde; es ist hier keine Rücksicht darauf genommen, wieviel von diesem Wasser mit dem wasserfreien Salze nach festen, wieviel davon mit dieser wasserhaltigen Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen vereinigt ist. Der directe Versuch ergab z. B. in einer bei 19°C. gesättigten Lösung auf 100 Thle. Wasser 34,85 Thle. wasserfreie schwefelsaure Magnésia; da die aus wässeriger Lösung krystallisirende schwefelsaure Magnesia eine Verbindung nach festem Verhältniss aus 48,8 Proc. wasserfreiem Salz und 51,2 Proc. Wasser ist, sind für jene 34,85 Thle. wasserfreies Salz 36,56 Thle. Wasser als nach festem Verhältniss verbunden anzunehmen ($48,8 : 51,2 = 34,85 : 36,56$), und die $34,85 + 36,56 = 71,41$ Thle. wasserhaltiger schwefelsaurer Magnesia sind eigentlich in $100 - 36,56 = 63,44$ Wasser nach veränderlichem Verhältnisse gelöst, oder: 100 Wasser können bei 19°C. 112,6 wasserhaltige schwefelsaure Magnesia oder gewöhnliches Bittersalz ($63,44 : 71,41 = 100 : 112,6$) auflösen*).

Für ein Salz die Möglichkeit einer verschiedenen Löslichkeit anzunehmen, je nachdem es als wasserfreies oder als mit einer bestimmten Menge Wasser nach festem Verhältniss verbundenes gelöst sei, ist nicht

*) Es ist, wenn man aus einer Angabe über die Löslichkeit eines wasserhaltigen Salzes die Menge des gelösten wasserfreien Salzes berechnen will, zu beachten, dass man dann das im wasserhaltigen Salze enthaltene Wasser dem Lösungsmittel zurechnen muss. Lösen A Gewichtstheile Wasser B wasserhaltiges Salz, und B des letzteren bestehen aus a Wasser und b wasserfreiem Salze, so sind nicht in A, sondern in $A + a$ Gewichtstheilen Wasser b Gewichtstheile wasserfreies Salz gelöst.

eine blosse theoretische Speculation, sondern wichtige Thatsachen liegen vor, welche zu einer solchen Unterscheidung geradezu nöthigen. In der S. 607 gegebenen graphischen Darstellung ist auch für das schwefelsaure Natron angegeben, wieviel wasserfreies Salz in den bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen durch 100 Thle. Wasser gelöst ist; diese Menge gelösten wasserfreien Salzes beträgt bei 0° 5 Thle., steigt dann rasch bis zu 33° C., wo sie etwas über 50 Thle. beträgt, nimmt dann plötzlich ab und wird bei höheren Temperaturen immer kleiner. Eine so plötzliche Veränderung in der Löslichkeit wäre unbegreiflich, wenn wirklich hier immer ein und derselbe Körper der gelöste wäre; die Erklärung des Vorganges ergiebt sich daraus, dass bei gewöhnlicher Temperatur das schwefelsaure Natron mit Wasser nach festem Verhältniss zu gewöhnlichem Glaubersalze verbunden krystallisirt, aus dem, was man über die Zersetzung des Glaubersalzes weiss, und aus der Einsicht, dass wasserfreies schwefelsaures Natron und wasserhaltiges (Glaubersalz) ganz verschiedene Löslichkeiten haben können. Auch für sich erhitzt, zersetzen sich die Krystalle des Glaubersalzes bei 33° C. zu einer wässerigen Salzlösung und zu sich ausscheidendem wasserfreien Salze. Dieses wasserfreie Salz, welches nach dem oben Angegebenen weniger löslich sein muss, als das wasserhaltige, bildet sich auch bei dem Erhitzen des Glaubersalzes in wässeriger Lösung bei 33° C.; je höher dann die Temperatur gesteigert wird, um so vollständiger geht das leichtlösliche Glaubersalz in das schwerer lösliche wasserfreie schwefelsaure Natron über. Die Wärme wirkt über 33° C. auf die Lösung des Glaubersalzes ein, wie das Wasser auf eine Lösung von dreifach-salpetersaurem Wismuthoxyd; je mehr Wasser zu dieser gesetzt wird, um so mehr von diesem Salze wird zersetzt und um so mehr (in diesem Falle unlösliches) basisches Salz ausgeschieden. Wie hier das Wasser dem salpetersauren Wismuthoxyd einen Theil der Säure entzieht, so entzieht die Wärme in dem anderen Falle dem Glaubersalze theilweise das Wasser. Eine bei 33° C. gesättigte Lösung von Glaubersalz scheidet beim Abkühlen Salz aus (wasserhaltiges Glaubersalz), weil die Löslichkeit mit der abnehmenden Temperatur kleiner wird; beim Erwärmen scheidet sich Salz aus (wasserfreies schwefelsaures Natron), weil dadurch das leichtlösliche Glaubersalz Zersetzung erleidet und schwerlösliches schwefelsaures Natron frei wird, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur steigt. Es ist dieses die wahrscheinlichste Erklärung des Vorganges, von welchem sich in den Bestimmungen, wieviel wasserfreies schwefelsaures Natron in den bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen auf 100 Wasser enthalten ist, nur das Endresultat ausspricht. Dieses Endresultat ist für Temperaturen unter 33° C. ein (streng genommen) nicht richtig ausgedrücktes, sofern hier das schwefelsaure Natron gar nicht als wasserfreies gelöst war; für Temperaturen über 33° C. ist es ein gemischtes, sofern nur ein Theil des schwefelsauren Natrons hier als wasserfreies Salz, der andere noch als Glaubersalz gelöst war.

Ein Maximum der Löslichkeit bei Einer Temperatur und Abnahme der Löslichkeit bei höheren Temperaturen zeigen sich noch bei anderen Körpern. Selensaures Natron zeigt, wie das schwefelsaure, ein Maximum der Menge des mit einer constanten Menge Wasser zu Lösung vereinigten wasserfreien Salzes bei 33° C., das einfach-kohlensaure Natron zeigt ein solches bei etwa 36° C. Kalkhydrat ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem; dieselbe Erscheinung zeigt sich bei citronsaurem Kalk. Schwefelsaures Lanthanoxyd und schwefelsaures Didymoxyd werden aus ihrer in der Kälte gesättigten Lösung durch Erwärmen ausgeschieden. Wasser löst sich in Coniin in der Kälte in geringer Menge auf, und scheidet sich beim Erwärmen unter Trübung der Flüssigkeit ab. Bei einzelnen dieser Fälle mag der Vorgang ein ähnlicher sein, wie bei dem schwefelsauren Natron; für die meisten fehlt die genaue Untersuchung aller dabei in Betracht kommenden Umstände und damit die befriedigendere Erklärung.

Die ungleiche Löslichkeit der Verbindungen, welche dasselbe Salz mit Wasser nach verschiedenen festen Verhältnissen eingehen kann, kommt mindestens häufig in Betracht, wenn es sich um die Erklärung der sogenannten übersättigten Lösungen handelt. Man versteht darunter Lösungen, welche mehr Salz aufgelöst enthalten, als für die stattfindende Temperatur zu erwarten ist, und welche unter dem Einfluss bestimmter Umstände (Schütteln an der Luft, Berührung mit einem Salzkrystall z. B.) diesen Ueberschuss an Salz plötzlich ausscheiden. — Bei dem Erkalten einer heiss gesättigten und von dem überschüssig vorhandenen Salze getrennten Lösung von schwefelsaurem Natron, tritt, wenn die Flüssigkeit der Luft offen dargeboten ist, Krystallisation von gewöhnlichem wasserhaltigen schwefelsauren Natron, sogenanntem Glaubersalz, ein, sobald die Temperatur der Lösung unter 32° C. sinkt. Erkaltet hingegen die heiss gesättigte und von dem überschüssigen Salze abgegossene Lösung in einem Gefäss, zu welchem der Zutritt der Luft abgeschlossen oder auch nur (durch loses Bedecken des Gefässes) erschwert ist, so kann die Temperatur unter 20° C. sinken, ohne dass sich Krystalle absetzen; dieses geschieht plötzlich, wenn man der Luft Zutritt gestattet, die Flüssigkeit umgiesst, oder mit einem vorher nicht erhitzten festen Körper (einem Glaubersalzkrystalle namentlich) in Berührung bringt. Eine solche Lösung nennt man eine für die niedrige Temperatur übersättigte. Man betrachtete früher die Erscheinung als eine damit analoge, dass geschmolzene Körper — Phosphor z. B., Wasser, möglichst entwässerte Essigsäure oder leicht schmelzbare Salze — ruhig und namentlich vor Zutritt der Luft geschützt erkaltend weit unter ihren Schmelzpunkt abkühlen können, ohne sofort den festen Zustand anzunehmen; bei diesen Körpern, wo das Flüssigbleiben bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkte nicht von einer Veränderung in der chemischen Zusammensetzung begleitet ist, nimmt man an, es beruhe auf einer Trägheit der kleinsten Theile, welche in dem einmal stattfindenden Zustande zu

beharren streben, und dieselbe Erklärung gab man früher für die Existenz der übersättigten Salzlösungen. Dass der Vorgang bei der sogenannten übersättigten Lösung des schwefelsauren Natrons nicht ganz derselben Art ist, geht daraus hervor, dass eine in verschlossenem Gefässe befindliche übersättigte Lösung dieses Salzes bei sehr niedrigen Temperaturen allerdings Krystalle bildet, aber nicht die des gewöhnlichen Glaubersalzes, sondern Krystalle von anderer Form und anderem Wassergehalt, und die über diesen Krsytallen stehende Flüssigkeit ist noch übersättigt, wird beim Umgiessen oder der Berührung mit einem festen Körper plötzlich zu einem Brei von Glaubersalzkrystallen; es ist also hier nicht mit der Krystallisation überhaupt ein Aufhören des übersättigten Zustandes verbunden. Offenbar haben die aus einer übersättigten Lösung in der Kälte sich allmälig ausscheidenden Krystalle (Salz *A*) neben anderer Krystallform, Härte und Zusammensetzung (sie enthalten 53,0 Proc. wasserfreies schwefelsaures Natron und 47,0 Proc. Wasser nach festem Verhältniss) auch andere Löslichkeit in Wasser, als das gewöhnliche Glaubersalz (Salz *B*; dieses enthält 44,2 Proc. wasserfreies schwefelsaures Natron und 55,8 Proc. Wasser nach festem Verhältnisse), und eine sogenannte übersättigte Lösung des schwefelsauren Natrons ist eine solche, in welcher dieses Salz in Form des leichter löslichen Salzes *A*, eine gewöhnliche gesättigte Lösung hingegen eine solche, in welcher das schwefelsaure Natron in Form des schwerer löslichen Salzes *B* mit mehr Wasser nach veränderlichem Verhältniss verbunden (in mehr Wasser gelöst) ist. Der Unterschied beider Arten von Lösungen beruht hier auf der verschiedenen Löslichkeit der Salze *A* und *B*, und diese auf dem verschiedenen Gehalt an Wasser, welches sich in ihnen mit wasserfreiem schwefelsauren Natron in Verbindung nach festem Verhältniss befindet. Die in der graphischen Darstellung S. 607 verzeichneten Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Natrons gelten nur für den Fall, dass dieses mit Wasser zu gewöhnlichem Glaubersalze verbunden sich in Lösung befindet. Man hat bestimmt, wieviel wasserfreies schwefelsaures Natron in der sogenannten übersättigten (d. h. mit Salz *A* gesättigten) Lösung (*a*) bei verschiedenen Temperaturen auf 100 Wasser enthalten sein kann, und hat daraus die Menge des von 100 Wasser gelösten Salzes *A* berechnet; dieselben Bestimmungen hat man für gewöhnliche gesättigte Lösungen (*b*) ausgeführt und daraus berechnet, wieviel Salz *B* von 100 Wasser gelöst wird:

	bei 0°	bei 10°	bei 20° C.	
a) 100 Wasser lösen	44,8	78,9	140,0	Salz *A*,
auf 100 Wasser kommen	19,6	30,5	44,7	wasserfreies Salz;
b) auf 100 Wasser kommen	5,0	9,3	19,5	wasserfreies Salz,
100 Wasser lösen	12,1	23,9	58,7	Salz *B*.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass bei dem Uebergange des schwe-

felsauren Natrons aus der Verbindung *A* in die Verbindung *B* die Löslichkeit bedeutend abnimmt, und in dem Momente des Ueberganges eine grosse Menge schwefelsauren Natrons in der Form des Salzes *B* ausgeschieden werden muss. Das Aufhören des sogenannten übersättigten Zustandes beruht auf dem Uebergange des Salzes *A* in Salz *B*. Das Salz *A* verändert sich auch im festen Zustande sehr leicht, unter Bildung von Salz *B* und (wenn es an weiterem Wasser fehlt) wasserfreiem schwefelsauren Natron; bei kurzem Verweilen an der Luft oder noch schneller bei Berührung mit einem festen Körper erleidet es diese Veränderung.

So gewiss es ist, dass die sogenannte Uebersättigung der Lösung des schwefelsauren Natrons auf der Bildung eines wasserhaltigen Salzes von anderer Zusammensetzung und grösserer Löslichkeit beruht, als das gewöhnliche Glaubersalz ist, so Vieles ist doch noch unerforscht, was die Ursache betrifft, weshalb bei abgehaltener oder nur beschränkt zutretender atmosphärischer Luft jenes löslichere Salz in der Lösung zu existiren beharrt, und erst bei Berührung mit gewöhnlicher (staubhaltiger) Luft (durch Umgiessen z. B.), bei Berührung mit einem Glaubersalzkrystalle oder einem Glasstabe (nicht mit einem kurz vorher erhitzten und wieder abgekühlten), durch Aufnahme einer neuen Menge Wasser nach festem Verhältniss zu einem weniger löslichen Salze wird.

Die Uebersättigung, d. h. die Bildung einer leichter löslichen Verbindung und das Beharren derselben in der Lösung unter gewissen Umständen, zeigt sich noch bei vielen anderen Salzen, z. B. einfach-kohlensaurem Natron, essigsaurem Natron, schwefelsaurer Magnesia, Chlorcalcium u. a. Bei mehreren derselben ist nachgewiesen, dass die sogenannte übersättigte Lösung eine (bei hinlänglich niedriger Temperatur krystallisirbare) löslichere Verbindung mit einem anderen Wassergehalte enthält, als die unter gewöhnlichen Umständen sich bildende Verbindung des Salzes mit Wasser ist. Für einige Fälle ist es wahrscheinlich, dass die löslichere Verbindung denselben Wassergehalt wie die gewöhnliche weniger lösliche hat. Es wird bei der Lehre vom Dimorphismus erörtert werden, dass Substanzen von gleicher Zusammensetzung manchmal verschiedene Eigenschaften, darunter verschiedene Löslichkeit, besitzen können; bei sogenannten übersättigten Lösungen kann also manchmal auch die plötzliche Ausscheidung eines Theiles des gelösten Salzes auf dem Uebergange der ursprünglich darin enthaltenen Verbindung in eine damit gleich zusammengesetzte aber weniger lösliche beruhen.

Die Verbindung gasförmiger Körper mit flüssigen wird im Allgemeinen als Absorption bezeichnet (häufig lässt man den letzteren Ausdruck auch auf die Vereinigung gasförmiger Körper mit festen gehen). Bei der Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit können Verbindungen nach festen Verhältnissen entstehen (z. B. beim Einleiten von salzsaurem Gas in Kalkwasser, von Kohlensäuregas in Kalilösung, von

Chlorgas in Natronlösung); dann bilden sich Lösungen der nach festen Verhältnissen neu entstehenden Verbindungen in der vorhandenen Flüssigkeit. In anderen Fällen vereinigt sich das Gas mit der Flüssigkeit, ohne dass eine Verbindung nach festem Verhältniss entsteht; die Gesetzmässigkeiten, welche bezüglich der letzteren Art von Absorptionen erkannt sind, sollen hier besprochen werden.

Die Menge Gas, welche von einer Flüssigkeit bis zur Sättigung der letzteren absorbirt wird, hängt ab von der Natur des Gases und der Flüssigkeit (Ammoniakgas wird von Wasser reichlich, Sauerstoffgas von Wasser nur in geringer Menge absorbirt; Kohlensäuregas wird von Weingeist in grösserer Menge absorbirt, als von Wasser), von dem Drucke und von der Temperatur.

Zwischen dem Drucke und der Menge des absorbirten Gases existirt ein einfacher Zusammenhang: die absorbirte Gewichtsmenge eines und desselben Gases ändert sich dem Drucke proportional, oder (da das Volumen eines Gases dem darauf wirkenden Gase umgekehrt proportional ist) das absorbirte Volumen Gas ist bei verschiedenem Drucke (wenn immer bei dem jedesmaligen Drucke gemessen) eine constante Grösse. Bei 15° C. absorbirt das Wasser ein dem seinigen gleiches Volumen Kohlensäuregas, welches auch der Druck sei, unter welchem Gas und Wasser stehen; da aber unter dem 2fachen Drucke 1 Vol. Kohlensäuregas 2 mal, unter dem $^1/_2$fachen Drucke 1 Vol. Kohlensäuregas $^1/_2$ mal so viel wiegt, wie 1 Vol. Kohlensäuregas unter dem 1fachen Drucke, so absorbirt das Wasser unter dem 2fachen Drucke die 2fache, unter dem $^1/_2$fachen Drucke die $^1/_2$fache Gewichtsmenge Kohlensäure, wie unter dem 1fachen Drucke. Ganz dasselbe, was hier für die Gewichtsmenge ausgesprochen wurde, gilt auch für das absorbirte Volumen Gas, wenn dieses nicht bei dem *jedesmaligen*, sondern bei *constantem* Drucke gemessen wird; das bei einer bestimmten Temperatur durch ein gewisses Volumen Wasser unter dem 2fachen Drucke absorbirte Volumen Kohlensäuregas ist, bei 0° und unter 760^{mm} Quecksilberdruck gemessen, 2 mal so gross, wie das unter dem 1fachen Drucke absorbirte, gleichfalls bei 0° und unter 760^{mm} Quecksilberdruck gemessen.

Diese Abhängigkeit der absorbirten Gasmengen vom Druck bewährt sich als richtig für Druckkräfte, welche nicht sehr viel untereinander (und von dem gewöhnlichen Luftdrucke) verschieden sind. Es ist noch nicht durch genaue Versuche festgestellt, bis zu welchen Grenzen sie bei den verschiedenen Gasen in aller Strenge stattfindet; für abnehmende Druckkräfte (wenn man von dem Druck der Atmosphäre ausgeht) hat man sie für viele Gase nachgewiesen, aber die Grenzen sind noch nicht ermittelt, bis zu welchen sie für zunehmende Druckkräfte, namentlich bei leichter condensirbaren Gasen die dann nicht mehr dem *Mariotte*'schen Gesetze folgen, statt hat.

Die Absorbirbarkeit eines Gases ist im Allgemeinen für höhere Temperaturen geringer; die Flüssigkeit wird bei diesen durch eine kleinere Ge-

wichtsmenge Gas gesättigt, als bei niedrigeren. Doch folgt die Abnahme die Absorbirbarkeit mit steigender Temperatur keinem einfachen Gesetze. Dasselbe Gas kann gegen verschiedene Flüssigkeiten verschiedene Aenderungen in der Absorbirbarkeit zeigen (dasselbe Volumen Wasser absorbirt bei 0° und bei 20° C. dieselbe Gewichtsmenge Wasserstoffgas, während dasselbe Volumen Alkohol bei 20° C. eine merklich kleinere Gewichtsmenge Wasserstoffgas, als bei 0° absorbirt; umgekehrt wird Kohlenoxydgas von Alkohol bei 0° und bei 20° C. in gleicher Menge aufgenommen, von Wasser aber bei 20° C. in erheblich geringerer Menge als bei 0°). Für jedes Gas ist die Absorbirbarkeit in einer Flüssigkeit für verschiedene Temperaturen durch besondere Versuche zu ermitteln.

Als Absorptionscoëfficienten bezeichnet man die auf 0° und einen Druck von 760^{mm} Quecksilberhöhe reducirten Gasvolumina, welche von 1 Vol. einer Flüssigkeit unter einem Drucke von 760^{mm} Quecksilberhöhe absorbirt werden.

Die Bestimmung dieser Absorptionscoëfficienten kann in verschiedener Weise ausgeführt werden. Für Gase, welche in der als Absorptionsmittel dienenden Flüssigkeit reichlicher löslich sind und eine genaue Bestimmung auf analytisch-chemischem Wege zulassen, kann man in folgender Weise verfahren. Die Flüssigkeit wird durch längeres Einleiten des reinen Gases bei constanter Temperatur und bekanntem Barometerstande mit dem Gase gesättigt und in einer (unter besonderer Vorsicht, dass dabei Nichts von dem absorbirten Gase entweiche) herausgenommenen Probe, deren Volumen bekannt ist, der Gehalt an dem gelösten Gase quantitativ bestimmt. Findet bei der Absorption des Gases keine erhebliche Volumenänderung der Flüssigkeit statt, so kann das Volumen der Probe zugleich als das der darin enthaltenen reinen Flüssigkeit betrachtet werden. Ist dann noch das Gewicht von 1 Cubikcentimeter des Gases bei 0° und 760^{mm} Quecksilberdruck bekannt, so sind die Data vollständig gegeben, den Absorptionscoëfficienten berechnen zu lassen. Es habe z. B. die (mit grösseren Mengen angestellte) Analyse für 1 CC. bei 20° C. und 760^{mm} Barometerstand gesättigtes Chlorwasser einen Gehalt an 0,00684 Gramm Chlor ergeben, so entsprechen diese, da 1 CC. Chlorgas bei 0° und unter 760^{mm} Quecksilberdruck 0,003174 Gramm wiegt, 2,155 CC. Chlorgas von 0° und unter 760^{mm} Quecksilberdruck, und 2,155 ist mithin der Absorptionscoëfficient für Chlor in Wasser, bei 20° C. und 760^{mm} Quecksilberdruck. Wäre der Barometerstand bei der Sättigung ein anderer als 760^{mm} gewesen, so liesse sich die Correction nach dem oben Erörterten leicht berechnen, da die absorbirte Gasmenge, d. i. der Absorptionscoëfficient, dem Barometerstande proportional sich ändert.

Aendert sich bei der Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit das Volumen der letzteren erheblich, so kann das Volumen der mit Gas gesättigten Flüssigkeit nicht dem der darin enthaltenen reinen Flüssigkeit gleich gesetzt werden; es ist dann noch nöthig, entweder die Vo-

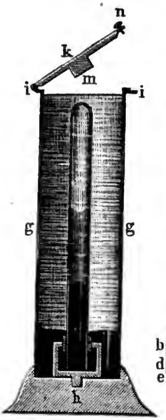
lumenänderung bei der Absorption direct zu bestimmen, oder (was im Allgemeinen mit grösserer Genauigkeit ausgeführt werden kann) das specifische Gewicht der mit Gas gesättigten Flüssigkeit zu ermitteln. Es sei z. B. durch analytische Versuche festgestellt, dass 1 CC. einer bei 20°C. und 760mm Druck gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser 0,1036 Grm. schweflige Säure enthält, und ermittelt, dass das specif. Gewicht der Lösung = 1,0239 ist. Da es bekannt ist, dass 1 CC. schwefligsauren Gases bei 0° und unter 760mm Quecksilberdruck 0,002861 Grm. wiegt, so entsprechen 0,1036 Grm. schweflige Säure 36,21 CC. Gas bei 0° und unter 760mm Quecksilberdruck; dieses ist die Menge schwefligsauren Gases, welche, damit 1 CC. bei 20° C. und 760mm Quecksilberdruck gesättigter Lösung von schwefliger Säure entstehe, von der nöthigen Menge Wasser aufgenommen wird. Letztere berechnet sich einfach; da 1 CC. der gesättigten Lösung 1,0239 Grm. wiegt (dies wird ja durch das specifische Gewicht ausgedrückt) und das Gewicht der darin enthaltenen schwefligen Säure 0,1036 Grm. beträgt, muss das Gewicht des darin enthaltenen Wassers 0,9203 Grm. sein. Bei 20° C. und unter 760mm Quecksilberdruck absorbiren somit 0,9203 Grm. Wasser 36,21 CC., oder 1 Grm. 1 = CC. Wasser absorbirt 39,35 CC. schwefligsaures Gas (das Volumen des letzteren Gases auf 0° reducirt gedacht), d. h. der Absorptionscoëfficient des schwefligsauren Gases ist für Wasser bei 20°C. und 760mm Quecksilberdruck = 39,35.

Bei solchen Gasen, welche nur in geringer Menge durch die Flüssigkeit absorbirt werden, und für welche sich die absorbirte Menge durch die chemische Analyse der gesättigten Flüssigkeit nicht genau bestimmen lässt, muss man einen anderen Weg einschlagen, um die Absorptionscoëfficienten kennen zu lernen. Man untersucht in diesem Falle, um wieviel ein bekanntes Volumen des reinen Gases durch Schütteln mit einem bekannten Volumen Flüssigkeit bis zur Sättigung der letzteren, bei bekannter Temperatur und unter bekanntem Drucke, vermindert wird; diese Volumenverminderung lehrt die Menge Gas kennen, durch welche die vorhandene Flüssigkeit unter den obwaltenden Umständen gesättigt wird. Erst in der neuesten Zeit sind die Absorptionscoëfficienten für verschiedene Gase und Flüssigkeiten mit grösserer Genauigkeit ermittelt, und namentlich die Bestimmung derselben auf dem letzterwähnten Wege mittelst eines geeigneten Apparates ausgeführt worden, welcher alle in Betracht kommenden Umstände genau zu messen erlaubt. Die Fig. 481 und 482 sollen das Princip dieses Apparates erläutern.

Fig. 481 zeigt perspectivisch gezeichnet das Glasrohr *aa*, in welchem die Absorption vor sich geht; dasselbe ist genau eingetheilt und mit einem eigenthümlichen (wegen der Berührung mit Quecksilber aus Eisen angefertigten) Verschluss versehen. Etwas über dem unteren, offenen und plangeschliffenen, Ende des Absorptionsrohres *aa* ist auf das letztere eine Hülse *cc* gekittet, welche auf ihrer äusseren Fläche mit Schraubengängen versehen ist; mit dieser Schraube kann das Rohr in die Oeff-

nung einer Scheibe *bb* eingeschraubt werden, welche letztere durch zw Stücke *dd* mit einer unteren Scheibe *ee* fest verbunden ist. Die Scheit

Fig. 482. Fig. 481.





ee ist auf der oberen Fläche eben abg schliffen und mit Kautschuk bekleide Schraubt man das Rohr *aa* hinlänglich ti ein, so drückt es sich mit seinem untere Ende gegen die Kautschukplatte und e wird dadurch fest verschlossen; dreht ma das Absorptionsrohr in entgegengesetzte Richtung, so hebt sich sein unteres End von der Kautschukplatte weg und das Roh ist nicht mehr verschlossen. Damit durc das Drehen des Absorptionsrohres, wen man nur sein oberes Ende anfassen kann beliebig Oeffnen und Schliessen des Rohre bewirkt werde, darf die Schraubenmutter in und die damit verbundene Platte *e e* sich nich zugleich mit dem Rohr drehen; dies kann z. B bewirkt werden, indem man der Platte *e* unten einen viereckigen Zapfen *f* giebt, welcher sich in ein eben so geformtes Loch einsetzen lässt. — Das Absorptionsrohr *aa* wird, von dem Verschluss ganz abgeschraubt, mit Quecksilber gefüllt, in der Quecksilberwanne umgestürzt und theilweise mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt, dessen Volumen nun, unter Beachtung aller darauf Einfluss habenden Umstände, genau gemessen wird. Dann lässt man etwas, durch Auskochen vollständig von Luft befreite Flüssigkeit unter dem Quecksilber der Wanne in das Absorptionsrohr zu dem Gase treten. (Namentlich wenn die Flüssigkeit Wasser ist, welches Luft begierig absorbirt, darf sie bei dem Einfüllen in das Absorptionsrohr mit atmosphärischer Luft nicht in Berührung kommen; man schmilzt das zu einer feinen Spitze ausgezogene Glasgefäss, in welchem man das Wasser zur Austreibung der letzten Portionen Luft kochen lässt, sofort zu, und öffnet es nach dem Erkalten, die Spitze unter Quecksilber und dem Absorptionsrohre, wenn man das Wasser in dieses Rohr treten lassen will.) Bei der Untersuchung solcher Gase, von welchen nur wenig durch die Flüssigkeit absorbirt wird, muss man ein möglichst grosses Volumen der letzteren anwenden, damit die absorbirte Gasmenge hinlänglich gross sei, um mit Genauigkeit gemessen werden zu können. Man misst alsdann noch an der Theilung des Absorptionsrohres das Volumen der zugefügten Flüssigkeit. Nun schraubt man, unter dem Quecksilber der Wanne, die eiserne Vorrichtung fest an, so dass das Absorptionsrohr verschlossen ist, nimmt letzteres aus der Wanne und senkt es in einen Glascylinder *gg* (Fig. 482, welche einen Durchschnitt des Apparates darstellt), welcher in einem Fuss *h* befestigt ist; in letzterem ist eine viereckige Vertiefung, welche den Zapfen *f* an dem eisernen Verschlusse des Absorptionsrohres

aufnimmt, so dass er sich darin nicht drehen kann. In den Cylinder *gg* giesst man eine Schicht Quecksilber und füllt ihn dann fast ganz mit Wasser. Er ist am oberen Ende mit einer ringförmigen eisernen Fassung *ii* versehen, an welcher mittelst eines Scharniers ein Deckel *k* beweglich angebracht ist, dessen untere Fläche am Rande mit einer ringförmigen Kautschukplatte belegt ist und in der Mitte einen elastischen Vorsprung *m* trägt. Wird der Deckel zugeklappt und mittelst der Schraube *n* auf die ringförmige Fassung *ii* fest angedrückt, so verschliesst er nicht nur den äusseren Cylinder *gg*, sondern der elastische Vorsprung *m* drückt auch auf das Absorptionsrohr und hält dieses fest. Man schüttelt nun den ganzen Apparat etwa eine Minute lang heftig; das im verschlossenen Absorptionsrohre enthaltene Gas wird nun von der Flüssigkeit absorbirt, der Rückstand des Gases dadurch aber auch verdünnt. Man stellt dann den Apparat hin, schlägt den Deckel *k* zurück und dreht das Absorptionsrohr, so dass es geöffnet wird und freie Communication zwischen dem in ihm enthaltenen Quecksilber und dem im äusseren Cylinder *gg* stattfindet; ein Theil des letzteren wird in das Absorptionsrohr eintreten. Man verschliesst nun das Absorptionsrohr durch Drehen desselben wieder, und wiederholt das Schütteln, Oeffnen und Schliessen des Apparates so oft, bis keine weitere Verminderung des Volumens des rückständigen Gases sich zeigt. Nun dreht man das Absorptionsrohr, damit es unten geöffnet sei, und macht die nöthigen Ablesungen zur Bestimmung der Menge des rückständigen Gases. Das Volumen des letzteren wird durch das in dem äusseren Cylinder *gg* enthaltene Wasser hindurch abgelesen; den Druck, unter welchem es steht, erfährt man, indem man von der Summe des Luftdruckes und des Druckes der Wassersäule in dem äusseren Cylinder abzieht den Druck der Quecksilbersäule, welche im Absorptionsrohre über dem Niveau des Quecksilbers im äusseren Cylinder steht, den Druck der Flüssigkeitssäule über dem Quecksilber im Absorptionsrohre (der Wassersäule z. B., wenn Wasser die absorbirende Flüssigkeit ist), und die Tension des Dampfes der absorbirenden Flüssigkeit; die Temperatur, bei welcher die Absorption statt hatte, ist durch die des Wassers in dem äusseren Cylinder *gg* gegeben.

Fig. 484.

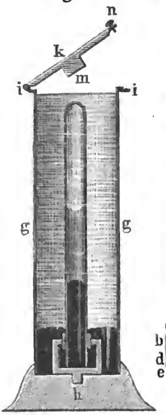


Fig. 483.



Vermittelst der angegebenen Methoden sind folgende Absorptionscoëfficienten für die verschiedenen Gase gegen Wasser (*W*) und gegen wasserfreien Alkohol (*A*) bestimmt worden:

Bei	Sauerstoff		Wasserstoff		Stickstoff		Stickoxydul	
	W	*A*	*W*	*A*	*W*	*A*	*W*	*A*
0°	0,04114	0,28397	0,0193	0,06925	0,02035	0,12634	1,3052	4,178
5	0,03628	0,28397	0,0193	0,06853	0,01794	0,12440	1,0954	3,844
10	0,03250	0,28397	0,0193	0,06786	0,01607	0,12276	0,9196	3,540
15	0,02989	0,28397	0,0193	0,06725	0,01478	0,12142	0,7778	3,267
20	6,02838	0,28397	0,0193	0,06668	0,01403	0,12038	0,6700	3,025
25	?	0,28397	?	0,06616	?	0,11964	0,5962	2,813

Bei	Kohlenoxyd		Kohlensäure		Sumpfgas		Oelbildendes Gas	
	W	*A*	*W*	*A*	*W*	*A*	*W*	*A*
0°	0,03287	0,20443	1,7967	4,3295	0,05449	0,52259	0,2563	3,595
5	0,02920	0,20443	1,4497	3,8908	0,04885	0,50861	0,2153	3,323
10	0,02635	0,20443	1,1847	3,5140	0,04372	0,49535	0,1837	3,085
15	0,02432	0,20443	1,0020	3,1993	0,03909	0,48280	0,1615	2,882
20	0,02312	0,20443	0,9014	2,9465	0,03499	0,47096	0,1488	2,713
25	?	0,20443	?	2,7558	?	0,45982	?	2,577

Bei	Schweflige Säure		Schwefelwasserstoff		Chlor	Stickoxyd	Ammoniak
	W	*A*	*W*	*A*	*W*	*A*	*W*
0°	79,789	327,80	4,3706	17,891	—	0,31606	1049,60
5	67,485	251,24	3,9652	14,776	—	0,29985	917,90
10	56,647	190,02	3,5858	11,992	2,5852	0,28609	812,76
15	47,276	144,13	3,2326	9,539	2,3681	0,27478	727,22
20	39,374	113,56	2,9053	7,415	2,1565	0,26592	653,99
25	32,786	98,33	2,6041	5,623	1,9504	0,25951	585,94
30	27,161	?	2,3290	?	1,7499	?	?
35	22,489	?	2,0799	?	1,5550	?	?
40	18,766	?	1,8569	?	1,3655	?	?

Einige Gase werden in sehr grosser Menge absorbirt; 1 Volumen Wasser absorbirt z. B. bei gewöhnlicher Temperatur etwa 700 Volumina Ammoniakgas, etwa 500 Volumina salzsaures Gas. Im Allgemeinen scheinen die Gase, welche schon durch geringeren Druck condensirbar sind, die

reichlicher absorbirbaren zu sein; wenn indess auch vielleicht ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Eigenschaften stattfindet, ist er doch nicht der einzige, welcher auf die Menge des absorbirten Gases Einfluss hat, wie schon daraus hervorgeht, dass dasselbe Gas durch verschiedene Flüssigkeiten in ungleichem Grade absorbirbar ist.

Flüssigkeiten, welche bereits eine andere Substanz in Lösung enthalten, absorbiren meistens weniger Gas, als reine. Wasser z. B., welches Salze oder Schwefelsäure aufgelöst enthält, absorbirt im Allgemeinen weniger Gas, als reines Wasser; aus Wasser, welches für eine gewisse Temperatur und einen bestimmten Druck mit einem Gase gesättigt ist, kann man letzteres häufig mindestens zum grossen Theil durch Auflösen eines Salzes im Wasser oder durch Zusatz von Schwefelsäure austreiben. Geschmolzenes Silber absorbirt eine erhebliche Menge Sauerstoff aus der es berührenden atmosphärischen Luft; wird dann ein dem des Silbers gleiches Gewicht geschmolzenes Gold hinzugegossen, so entweicht der absorbirte Sauerstoff unter Aufbrausen.

Wo durch Zusatz eines Salzes zu einer Flüssigkeit die Absorptionsfähigkeit derselben für ein Gas erheblich vermehrt wird, scheint immer sich eine, wenn auch nur mit schwacher Verwandtschaft zusammengehaltene Verbindung nach festem Verhältniss zu bilden, als deren Auflösung in der Flüssigkeit die scheinbare Absorption zu betrachten ist. So absorbirt das Wasser in erhöhter Menge das Kohlensäuregas bei Gegenwart von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, das Stickoxydgas bei Gegenwart von schwefelsaurem Eisenoxydul, das Kohlenoxydgas bei Gegenwart von Kupferoxydulsalzen. Obgleich die so entstehenden Flüssigkeiten schon beim Erhitzen und bei Verminderung des auf ihnen lastenden Druckes das Gas entweichen lassen, scheinen sie es doch in leicht zersetzbarer Verbindung nach festem Verhältniss gelöst zu enthalten; für die Bildung einer solchen Verbindung spricht z. B. die dunkelgrünbraune Färbung, welche bei der Aufnahme des Stickoxydgases durch eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul eintritt, während diese Lösung selbst und die durch Absorption von Stickoxydgas in reinem Wasser entstehende Flüssigkeit eine solche Farbe nicht zeigen.

Eine unter einem gewissen Drucke mit einem Gase gesättigte Flüssigkeit lässt Gas entweichen, wenn der Druck vermindert wird, dem S. 614 Erörterten entsprechend. Wird die Luft über einer solchen Flüssigkeit rasch verdünnt und der Raum dann abgeschlossen, so entweicht so viel Gas, bis die Menge des absorbirt bleibenden dem Drucke entspricht, welchen die Menge des frei werdenden in dem dargebotenen Raume ausübt. Wird das frei gewordene Gas wiederum entfernt, so entweicht eine neue Menge des noch absorbirt Gebliebenen, und diese Menge bestimmt sich wie vorher. Unter der Glocke der Luftpumpe kann man nie eine Flüssigkeit vollständig von dem in ihr absorbirten Gase befreien, weil sich der auf die Flüssigkeit wirkende Druck nicht vollständig aufheben lässt und das unter der Glocke aus der Flüssigkeit

frei werdende Gas selbst einen Druck ausübt; wohl aber gelingt dieses b Anwesenheit von Substanzen, welche das frei werdende Gas stetig al sorbiren. Bei Gasen, welche in grösserer Menge und mit stärkerer Ve wandtschaft durch eine Flüssigkeit gelöst sind, stellt sich ausserdem o ein Verhältniss zwischen der Flüssigkeit und dem absorbirten Gase ei bei welchem die Verbindung als Ganzes verdampft; aus starker wässer ger Lösung entweicht z. B. im luftverdünnten Raume etwas salzsaure Gas, aber bei weiterem Wirken der Luftpumpe verdampft das Wasse mit dem noch gelösten salzsauren Gase als Ganzes.

Durch Temperaturerniedrigung wird zwar die Fähigkeit einer Flüs sigkeit, Gas zu absorbiren, vermehrt, aber im Momente des Erstarren wird das absorbirte Gas meistens vollständig frei. Wasser scheidet di in ihm absorbirte Luft im Momente des Gefrierens in Blasen ab; au Silber, welches im geschmolzenen Zustande Sauerstoff absorbirte, ent weicht dieser bei dem Erstarren des Metalles. — In einigen Fällen, w bei der Temperatur des Gefrierens der Flüssigkeit das absorbirte Ga mit der Flüssigkeit eine Verbindung nach festem Verhältniss bilde kann, entsteht diese Verbindung und es entweicht dann natürlich kei Gas. Chlorwasser gefriert ohne Gasentwickelung, unter Bildung vo Eis und Chlorhydrat; wässerige schweflige Säure gefriert ohne Gasent wickelung, unter Bildung von Eis und einer festen Verbindung de schwefligen Säure mit Wasser.

Durch Temperaturerhöhung wird im Allgemeinen die absorbirbare Menge eines Gases vermindert. Bei einzelnen Gasen und Flüssigkeiten (Wasserstoff und Wasser, Sauerstoff und Alkohol) ist diese Verminderung für ziemlich grosse Temperaturdifferenzen (0° bis 20°C.) nicht merklich, für andere Gase (Kohlensäure und Wasser oder Alkohol z. B.) sehr erheblich. Wo sich Ausnahmen zeigen, ein Gas von einer Flüssigkeit mit steigender Temperatur in grösserer Menge absorbirt wird, ist die Bildung einer Verbindung nach festem Verhältniss stets sehr wahrscheinlich, als deren Lösung die Flüssigkeit zu betrachten ist. So absorbirt 1 Vol. Wasser bei 5°C. weniger Chlorgas (2,0 Vol. etwa), als bei 8°C. (2,5 Vol.), aber der Vorgang ist hier keine einfache Absorption des Gases durch das Wasser nach veränderlichen Verhältnissen. Das Wasser kann mit Chlorgas bei 0° eine Verbindung in festen Verhältnissen bilden, Chlorhydrat, welches in blassgelben Krystallen von constanter Zusammensetzung (28,2 Proc. Chlor auf 71,8 Proc. Wasser) darstellbar ist und noch einige Grade über 0° bestehen kann, in Wasser wahrscheinlich bei noch etwas höherer Temperatur als für sich. Bei 5° bis gegen 10°C. ist das Chlor im Wasser nicht als Gas absorbirt, sondern als Chlorhydrat gelöst, und die Löslichkeit dieses festen Körpers steigt mit der Temperatur; über 10°C., wo das Chlorhydrat nicht mehr bestehen kann, ist das Chlor als Gas durch das Wasser absorbirt, und seine Absorbirbarkeit nimmt mit steigender Temperatur ab.

Befördert wird die Abscheidung eines Gases aus der Flüssigkeit, in

welcher es absorbirt enthalten war, durch die Gegenwart von Körpern, die im Verhältniss zu ihrer Masse eine grosse Oberfläche haben. Bei geringer Erwärmung oder Verminderung des Druckes kann eine mit Gas gesättigte, ruhig stehende Flüssigkeit noch keine merkliche Ausscheidung von Gas zeigen, welche aber rasch eintritt, wenn Sand, Glas, Pulver, fein zertheilte Metalle u. a. in die Flüssigkeit gebracht werden.

Ausscheidung eines Gases aus einer Flüssigkeit tritt auch dann ein, wenn die Flüssigkeit mit einem anderen Gase in Berührung kommt.

Wenn eine Flüssigkeit mit einer Mischung von mehreren Gasen (mit deren keinem sie Verbindung nach festem Verhältnisse eingeht) in Berührung ist, so absorbirt sie von jeder Gasart einen Theil, doch weniger, als wenn sie sich ausschliesslich mit diesem Gase in Berührung befände. Die von jedem Gase absorbirte Menge ist die, welche dem Drucke entspricht, den dasselbe Gas in dem nach vollendeter Absorption übrig bleibenden Gasgemenge für sich ausübt.

In einem Gasgemenge übt jedes einzelne Gas einen solchen Druck aus, wie wenn es den dargebotenen Raum allein erfüllte, und der Druck des ganzen Gasgemenges ist die Summe der Druckkräfte der einzelnen Bestandtheile. Wenn z. B. trockene atmosphärische Luft, welche in 100 Volumtheilen 20,9 Vol. Sauerstoffgas und 79,1 Vol. Stickstoffgas enthält (von dem sehr kleinen Gehalte an kohlensaurem Gas wird hier abgesehen), einem Druck von 760^{mm} Quecksilberhöhe das Gleichgewicht hält, so wirkt dabei das Sauerstoffgas mit $\frac{20,9}{100} = 0,209$, das Stickstoffgas mit $\frac{79,1}{100} = 0,791$ des ganzen Effectes. Das Sauerstoffgas übt den Druck von $0,209 \,.\, 760 = 158,8^{mm}$, das Stickstoffgas den Druck $0,791 \,.\, 760 = 601,2^{mm}$ aus. Man nennt jede dieser einzelnen Druckkräfte den **Partialdruck** jedes Gases; ihre Summe giebt den **Totaldruck** des Gasgemenges $(158,8 + 601,2 = 760)$.

Wird Wasser beim Stehen an der atmosphärischen Luft oder rascher durch Einleiten derselben damit gesättigt, so nimmt es nun so viel von jedem Bestandtheile desselben auf, wie der herrschenden Temperatur und dem Partialdrucke jedes Gases entspricht. Bei 13^{0}C. absorbirt 1 Vol. Wasser unter 760^{mm} Quecksilberdruck (wie aus der Tabelle S. 619 leicht zu entnehmen) 0,03093 Vol. Sauerstoff, letztere bei 0^{0} und 760^{mm} Quecksilberdruck gemessen; dem S. 614 angeführten Gesetze zufolge also unter $158,8^{mm}$ Druck (dem Partialdrucke des Sauerstoffes in trockener atmosphärischer Luft bei 760^{mm} Barometerstand) $0,03093 \,.\, \frac{158,8}{760} = 0,00646$ Vol., letztere wiederum bei 0^{0} und unter 760^{mm} Quecksilberdruck gemessen gedacht. Vom Stickstoffgas absorbirt bei 13^{0}C. unter 760^{mm} Quecksilberdruck 1 Vol. Wasser nach der obigen Tabelle 0,01530 Vol., unter $601,2^{mm}$ Quecksilberdruck also $0,01530 \,.\, \frac{601,2}{760} = 0,01210$

Vol., beide Male wie vorher angegeben gemessen gedacht. 1 Vol. Wasser absorbirt mithin bei 13°C. und 760mm Barometerstand 0,0064 Vol. Sauerstoffgas und 0,01210 Vol. Stickstoffgas, zusammen 0,0185 Vol. Gasgemenge (bei 0° und unter 760mm Druck gemessen gedacht) und für dieses Gasgemenge berechnet sich die procentische Zusammensetzung: 34,8 Vol. Sauerstoff auf 65,2 Vol. Stickstoffgas. Genaue Versuche ergaben in 100 Vol. des Gasgemenges, welches aus dem bei 13°C mit atmosphärischer Luft gesättigten Wasser durch Kochen ausgetrieben war, 34,73 Vol. Sauerstoffgas und 65,27 Vol. Stickstoffgas.

Wenn Wasser, welches nur mit Sauerstoffgas gesättigt war, der Luft dargeboten (oder zur Beschleunigung der Wirkung diese hindurchgleitet) wird, so stellt sich das Gleichgewicht ganz in der eben angegebenen Weise her. War das Wasser mit reinem Sauerstoffgas unter 760mm Quecksilberdruck gesättigt, so lässt es in Berührung mit der atmosphärischen Luft so viel entweichen, bis die Menge des noch absorbirten Sauerstoffs dem Partialdruck des Sauerstoffs in dem Gasgemenge, welches die atmosphärische Luft ist, entspricht, und so viel Stickstoffgas wird aufgenommen, als der Löslichkeit desselben bei der herrschenden Temperatur und dem Partialdrucke des Stickstoffs in der atmosphärischen Luft entspricht.

Man begreift hiernach leicht, weshalb Wasser, mit welcher Gasart es auch vorher gesättigt gewesen sei, nach längerem Stehen an der Luft nur die Bestandtheile der letzteren absorbirt enthält. (Eine Ausnahme findet nur da statt, wo das absorbirte Gas und das Wasser mit so viel Verwandtschaft zusammengehalten sind, dass sie nach einem gewissen Verhältniss verbunden als Ganzes verdampfen.) Wasser, das mit Stickoxydul gesättigt war, giebt es beim Stehen an der Luft vollständig ab, da kein Stickoxydul in der Luft enthalten und die Menge des aus der Flüssigkeit in die Luft sich verbreitenden Stickoxydulgases im Verhältniss zu der Menge Luft, die auf die Flüssigkeit einwirkt, verschwindend klein ist; der Partialdruck des Stickoxydulgases in dem über dem Wasser stehenden Gasgemenge ist hier $= 0$, und die Menge des absorbirt bleibenden Stickoxydulgases wird dem entsprechend auch $= 0$.

Wenn man eine Flüssigkeit durch Kochen von absorbirten Gasen befreit, so werden diese nicht lediglich durch die Abnahme ihrer Absorptionscoëfficienten (ihrer Löslichkeit) mit steigender Temperatur ausgetrieben; auf diese Art wäre eine vollständige Austreibung der absorbirten Gase nicht zu erreichen. Man muss sich erinnern, dass ein Dampf nichts Anderes ist als ein Gas unter Umständen, die von denen nicht weit entfernt sind, wobei Condensation zu einer Flüssigkeit eintritt. Bei dem Kochen einer Flüssigkeit, welche ein Gas absorbirt enthält, ist diese mit einem Gemenge ihres Dampfes und des absorbirt gewesenen Gases in Berührung, und die noch absorbirte Menge des letzteren entspricht in jedem Augenblick (ausser der Löslichkeit des Gases bei der Siedetemperatur) dem Partialdrucke des Gases in seinem Gemenge mit Dampf.

Da mit dem Entweichen des Dampfes stets auch etwas von dem Gase entfernt wird, nimmt der Partialdruck des letzteren stets ab und mit ihm die Menge des noch absorbirten Gases, bis diese unmerklich klein geworden ist. Der Dampf des Wassers treibt aus lufthaltigem Wasser ebenso die Luft aus, wie das Einleiten von atmosphärischer Luft aus Wasser, welches mit Stickoxydulgas gesättigt war, das letztere vollständig austreten lässt. Bei Gasen, welche grosse Verwandtschaft zum Wasser haben und darin sehr löslich sind, muss man das Kochen oft länger fortsetzen und mehr Dampf entwickeln, als das ursprüngliche Wasser liefern kann; man ersetzt, um in einem solchen Falle z. B. durch Kochen schwefligsaures Gas aus Wasser vollständig zu entfernen, das verdampfende Wasser durch reines Wasser und erreicht so zuletzt das vorgesetzte Ziel. Das Austreiben eines Gases durch Kochen der Flüssigkeit ist wiederum dann nicht möglich, wenn die absorbirende Flüssigkeit und das absorbirte Gas in einem gewissen Verhältniss als Ganzes verdampfen; wir kommen hierauf bei der Betrachtung des Zusammenhanges zurück, welcher zwischen dem Siedepunkt und der Zusammensetzung stattfindet.

Wir haben hier nur den einfachsten Fall betrachtet, welcher bezüglich der Absorption bei Einwirkung einer Flüssigkeit auf ein Gasgemenge, oder einer mit Einem Gase gesättigten Flüssigkeit auf ein anderes Gas oder ein Gasgemenge stattfindet; den Fall nämlich, wo das Volumen des über der Flüssigkeit stehenden Gases oder Gasgemenges so gross ist, dass die Aenderung seiner Zusammensetzung durch Absorption seiner Bestandtheile in ungleichem Verhältniss oder durch Aufnahme einer gewissen Menge des bisher absorbirt gewesenen Gases nicht erheblich ist. Anders werden die Resultate, wenn diese Voraussetzung nicht zulässig ist. Wenn man z. B. reines Wasser auf eine verhältnissmässig kleine Menge atmosphärischer Luft im abgeschlossenen Raume einwirken lässt, so wird durch die Absorption die Zusammensetzung der rückständigen Luft verändert, während eine solche Veränderung nicht zu berücksichtigen war, wo es sich um die Einwirkung unbegrenzter Mengen atmosphärischer Luft auf Wasser handelte. Wenn mit Stickoxydulgas gesättigtes Wasser mit einer begrenzten Menge atmosphärischer Luft zusammengebracht wird, so sammelt sich das aus dem Wasser frei werdende Stickoxydulgas in diesem Raume an und übt einen partialen Druck aus, während der Druck des Stickoxydulgases, das an offener Luft entweicht, = 0 gesetzt werden konnte. Bringt man Wasser, in welchem Ammoniakgas absorbirt ist, in einen geschlossenen Raum, so entweicht nur so viel Ammoniakgas, bis die Menge des noch absorbirten dem Partialdrucke entspricht, welchen das der Luft jetzt beigemischte ausübt; indem man den Partialdruck des Ammoniakgases immer wieder verschwindend klein werden lässt, dadurch dass man z. B. ein Gefäss mit Schwefelsäure zur Absorption des der Luft sich beimischenden Ammoniakgases in den geschlossenen Raum bringt, gelingt es, alles Ammoniak aus dem Wasser entweichen zu lassen. Wo auf eine Flüssigkeit in be-

grenztem Raume mehrere Gase einwirken (gleichgültig, ob reine Flüssi keit mit mehreren Gasen zusammengebracht wird, oder eine vorher m Einem Gase gesättigte Flüssigkeit nachträglich mit einem anderen od mehreren Gasen), stellt sich ein Gleichgewicht immer so her, dass d von Einem Gase absorbirte (oder absorbirt bleibende) Menge dem Al sorptionscoëfficienten dieses Gases bei der herrschenden Temperatur un dem Partialdrucke entspreche, welchen dieses Gas in dem über der Flü sigkeit stehenden Gasgemenge ausübt. (In der Nähe der Temperature bei welchen eins der vorhandenen Gase eine Verbindung nach feste Verhältniss mit der Flüssigkeit bilden kann, bewährt sich indessen di manchmal nicht.) Wir können hier auf die nähere Entwickelung diese Satzes ebenso wenig eingehen, als darauf, wie man aus der Grösse de Absorption, welche bei Einwirkung eines gewissen Volumens Flüssig keit auf ein Gemenge bekannter und hinsichtlich ihrer Absorptionscoëff cienten untersuchter Gase eintritt, auf die quantitative Zusammensetzun dieses Gemenges schliessen kann, und wie man durch successive Einwi kung verschiedener Mengen Flüssigkeit auf eine und dieselbe Portio eines Gasgemenges einen Schluss ziehen kann auf die Absorptionscoëff cienten der Bestandtheile des Gemenges und damit auf die Natur dersel ben, und auf ihr Mengenverhältniss. Bezüglich der Lösung dieser Fra gen, auf welche in der neuesten Zeit eine sinnreiche Methode der Gas analyse, die absorptiometrische, gegründet worden ist, und des Genaue ren hinsichtlich der Anstellung und Berechnung absorptiometrischer Ver suche verweisen wir auf Bunsen's Untersuchungen (Annal. der Chem und Pharm. Bd. XCIII, S. 1 und: Gasometrische Methoden, Braun schweig 1857, S. 136).

Ueber die Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen.

Die Kenntniss der Gesetze, welche die Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen regeln, und die Anwendung derselben zu chemischen Berechnungen wird als Stöchiometrie bezeichnet (wörtlich bedeutet diese Bezeichnung: Messkunst der Bestandtheile).

Die Einsicht in diese Gesetze gründet sich wesentlich auf die Erkenntniss der Aequivalenz verschiedener Gewichtsmengen von verschiedenen chemisch ähnlich wirkenden Substanzen. Die ersten Wahrnehmungen, welche in dieser Beziehung gemacht wurden, betrafen die Mengenverhältnisse, nach welchen sich Säuren und Basen zu neutralen Verbindungen vereinigen.

Um eine bestimmte Menge Kali zu neutralisiren, d. h. die alkalischen Eigenschaften dieser Substanz gerade verschwinden zu lassen, sind, wenn man die Neutralisation durch Anwendung verschiedener Säuren bewirken will, verschiedene Mengen der letzteren nöthig. Die Menge wasserfrei gedachter Salpetersäure, welche man dazu verwenden muss, ist grösser, als die Menge wasserfreier Schwefelsäure, welche denselben Effect ausübt; man muss in den Mengen wässeriger Säuren, welche dieselbe Menge Kali neutralisiren, Quantitäten von wasserfreier Salpetersäure und wasserfreier Schwefelsäure anwenden, welche sich nahezu wie 4 zu 3 verhalten. — Um eine gewisse Menge Natron zu neutralisiren, braucht man wiederum verschiedene Mengen (stets wasserfrei gedachter) Salpetersäure und Schwefelsäure, und diese Mengen stehen unter sich in demselben Verhältniss, wie vorher bei der Neutralisation des Kalis. Gegen welches Alkali oder gegen welche Basis (eine von Säuren neutralisirbare Substanz) man Salpetersäure und Schwefelsäure einwirken lässt, immer zeigen solche Quantitäten dieser beiden Säuren gleiche chemische Wirkung, d. i. Aequivalenz, welche sich nahezu verhalten wie 4 zu 3. Dieses Verhältniss ist das Aequivalenzverhältniss beider Säuren, und dasselbe ist so constant, dass man allgemein sagen kann, 4 Gewichtstheile Salpetersäure seien mit 3 Gewichtstheilen Schwefelsäure äquivalent,

chemisch gleichwirkend, gegen welchen dritten Körper man auch Wirksamkeit beider Säuren sich äussern lässt.

Dasselbe gilt für die Basen. Auch von ihnen braucht man z Neutralisation einer und derselben Menge einer Säure verschiede Mengen; aber die Mengen zweier Basen, welche zur Neutralisation d selben Menge einer Säure nothwendig sind, stehen stets unter sich in demselben Verhältniss, die Säure sei welche sie wolle. Die Meng Kalk und Baryt, welche man zur Neutralisation derselben Menge irge einer Säure nöthig hat, verhalten sich stets wie 4 zu 11, 4 Gewicht theile Kalk sind immer mit 11 Gewichtstheilen Baryt gleichwirkend. U eine vorhandene Menge irgend einer Säure zu neutralisiren, braucht m mehr Kali als Natron, und zwar immer solche Quantitäten Kali u Natron (beide wasserfrei gedacht), dass sich dieselben wie 3 zu 2 ve halten, welche Zahlen wieder das Aequivalenzverhältniss beider Alkali ausdrücken; um eine gewisse Menge Schwefelsäure (oder eine gewis Menge Salpetersäure oder irgend einer anderen Säure) ein Mal mit Ka lösung, ein anderes Mal mit Natronlösung genau zu neutralisiren, brauc man soviel von diesen beiden Lösungen, dass die Menge des wasse freien Kalis in der verbrauchten Kalilösung das $^3/_2$fache ist von der Meng des wasserfreien Natrons in der verbrauchten Natronlösung.

Es ist also das Aequivalenzverhältniss zweier Säuren etwas Co stantes (nicht etwas nach der Natur des Körpers, auf den man die Sä ren einwirken lässt, Wechselndes), und dasselbe gilt auch für das Aequ valenzverhältniss zweier Basen. Es folgt hieraus, dass dieselben Me gen zweier Säuren, welche eine und dieselbe Menge Einer Basis neutr lisiren, auch eine und dieselbe Menge jeder anderen Basis neutralisire müssen; und dass dieselben Mengen zweier Basen, welche eine und di selbe Menge Einer Säure neutralisiren, auch eine und dieselbe Meng jeder anderen Säure neutralisiren müssen. Ist es festgestellt, dass 10 Schwefelsäure (alle hier in Betracht kommenden Substanzen wasserfr gedacht) und 135 Salpetersäure dieselbe Menge Kali, 118 Gewichtstheil neutralisiren, und weiss man, dass 100 Schwefelsäure 191 Baryt neutral siren, so folgt aus dem obigen Gesetz, dass zur Neutralisation von 19 Baryt 135 Salpetersäure nothwendig sind.

Es erklärt sich aus diesem einfachen Gesetz, dass das Aequivalen verhältniss zweier ähnlich wirkenden Substanzen (zunächst Säuren ode Basen) ein constantes ist, eine Thatsache, die zuerst zur Untersuchun der Gesetze Anlass gab, nach welchen sich Säuren und Basen zu ne tralen Verbindungen vereinigen. Diese Thatsache ist, dass in der Reg bei der Zersetzung zweier neutraler Salze durch doppelte Wahlverwandt schaft zwei neue Salze entstehen, welche wiederum neutral sind. Neutrale schwefelsaures Natron und neutraler salpetersaurer Baryt zersetzen sic gegenseitig; neutraler schwefelsaurer Baryt scheidet sich aus und die da neugebildete salpetersaure Natron enthaltende Flüssigkeit reagirt auc noch neutral.

Es zersetzen sich vollständig:

100 schwefels. Natron (enthaltend 56,3 Schwefelsäure und 43,7 Natron)
und 183,8 salpeters. Baryt („ 76,1 Salpetersäure und 107,7 Baryt),

und es bilden sich:

164 schwefels. Baryt (enthaltend 56,3 Schwefelsäure und 107,7 Baryt),
119,8 salpeters. Natron („ 76,1 Salpetersäure und 43,7 Natron).

Die Neutralität bleibt hier ungeändert, weil die verschiedenen Mengen Schwefelsäure (56,3) und Salpetersäure (76,1), welche dieselbe Menge Einer Basis (43,7 Natron) neutralisiren, auch eine und dieselbe Menge einer anderen Basis (107,7 Baryt) neutralisiren.

Man sieht leicht ein, dass durch die Kenntniss der Aequivalenzverhältnisse verschiedener Säuren und verschiedener Basen auch die Kenntniss gegeben ist, nach welchem Verhältniss sich die Säuren und Basen zu neutralen Verbindungen vereinigen. Folgende Reihen (wo alle Substanzen wasserfrei gedacht sind):

Aequivalent sind		Aequivalent sind
100 Schwefelsäure,	neutralisirend	118 Kali,
135 Salpetersäure,	„	77,5 Natron,
90 Oxalsäure,	„	191,2 Baryt,
127,5 Essigsäure,	„	279,2 Bleioxyd,
92,5 Ameisensäure,	„	70 Kalk,
u. s. w.		u. s. w.

geben die Verhältnisse, nach welchen in 25 neutralen Salzen, die aus den genannten 5 Säuren und 5 Basen entstehen können, die Bestandtheile mit einander verbunden sind. Werden 100 Schwefelsäure durch 118 Kali neutralisirt und sind 77,5 Natron mit 118 Kali äquivalent, so müssen 100 Schwefelsäure auch durch 77,5 Natron neutralisirt werden, oder das neutrale schwefelsaure Natron muss auf 100 Schwefelsäure 77,5 Natron enthalten. Sind 135 Salpetersäure mit 100 Schwefelsäure äquivalent, so müssen 135 Salpetersäure durch 118 Kali oder 77,5 Natron neutralisirt werden, d. h. mit diesen Mengen Kali und Natron neutrale Salze bilden. Diese Schlussfolgerungen lassen sich auf alle Säuren und alle Basen ausdehnen.

Man nennt die Zahlen, welche ausdrücken, welche Gewichte verschiedener Substanzen denselben chemischen Effect hervorbringen, Aequivalentgewichte, und die Zahlen in der vorstehenden kleinen Tabelle sind solche. Die Aequivalentgewichtszahlen sind nur relative, nicht aber absolute Zahlen. Man kann nicht für eine einzelne Substanz ihr Aequivalentgewicht angeben, sondern nur in Beziehung auf das einer anderen Substanz. Der Schwefelsäure das Aequivalentgewicht 100 beizulegen, hat nur dann einen Sinn, wenn man es mit dem der Salpetersäure = 135 vergleicht. — Die Aequivalentgewichtszahlen sind nur relative, und können deshalb willkürlich abgeändert werden, vorausgesetzt, dass das durch sie ausgedrückte Verhältniss dasselbe bleibt. Statt zu sagen, mit 100 Schwefelsäure seien 135 Salpetersäure äquivalent, kann man auch

sagen, mit 50 Schwefelsäure seien 67,5 Salpetersäure oder mit 40 Schwef säure seien 54 Salpetersäure äquivalent. Statt zu sagen, 279,2 Bleiox seien mit 70 Kalk äquivalent, kann man auch sagen, 4 Bleioxyd sei mit 1 Kalk äquivalent. Alle diese Ausdrucksweisen geben dasselbe a das Aequivalenzverhältniss zwischen Schwefelsäure und Salpetersäu oder zwischen Bleioxyd und Kalk, und nur diese Verhältnisse sind d Wesentliche und Constante.

Streng genommen kann man nur bei ähnlich wirkenden Substanze z. B. den Säuren unter sich, von Aequivalenz oder gleicher chemisch Wirksamkeit sprechen. Man hat indess diesen Begriff auch auf ungleic artig wirkende Körper übertragen und spricht z. B. von dem Aequivalen verhältniss einer Säure und einer Base, in dem Sinne, dass man dan das Verhältniss der Gewichte dieser beiden Substanzen meint, dur deren Vereinigung gegenseitig die charakteristischen Eigenschaften au gehoben werden. Der Ausdruck, 100 Schwefelsäure seien mit 118 Ka äquivalent, will sagen, dass bei der Vereinigung dieser Mengen beid Substanzen eine neutrale Verbindung entsteht, in welcher weder die saure Eigenschaften der Schwefelsäure noch die basischen des Kalis mehr wah nehmbar sind. Auch hier sind die Zahlen nur relative, und das Aequ valentgewichtsverhältniss von Schwefelsäure und Kali lässt sich sta durch die Zahlen 100 und 118 ebensowohl ausdrücken durch die Zahle 50 und 59, oder 40 und 47,2.

Die Quantitäten, welche von verschiedenen Basen zur Neutralisatio derselben Menge einer Säure erfordert werden, sind sehr ungleich; e fahrungsgemäss ist aber in ihnen stets dieselbe Menge Sauerstoff entha ten. Ein weiterer Erfahrungssatz ist der, dass in den neutralen Salze der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Basis immer in einem ei fachen und constanten Verhältniss steht. Z. B.:

100 Schwefelsäure (worin 60 Sauerstoff) werden neutralisirt durch

118	Kali	(darin 20 Sauerstoff)
77,5	Natron	(„ 20 „)
191,2	Baryt	(„ 20 „)
279,2	Bleioxyd	(„ 20 „)
70	Kalk	(„ 20 „)

100 Salpetersäure (worin 74 Sauerstoff) werden neutralisirt durch

87,4	Kali	(darin 14,8 Sauerstoff)
57,4	Natron	(„ 14,8 „)
141,7	Baryt	(„ 14,8 „)
206,8	Bleioxyd	(„ 14,8 „)
51,8	Kalk	(„ 14,8 „)

Man ersieht hieraus, dass die verschiedenen Mengen Basen, welch dieselbe Menge einer Säure neutralisiren, gleiche Gewichtsmengen Sauer stoff in sich enthalten, und dass in den neutralen Salzen der Sauerstoff

gehalt der Säure zu dem der Basis in einem constanten und einfachen Verhältniss steht; in den neutralen schwefelsauren Salzen ist der Sauerstoffgehalt der Säure das Dreifache, in den neutralen salpetersauren Salzen das Fünffache von dem der Basis.]

Was für die oben betrachteten zusammengesetzten Körper, Säuren und Basen, erörtert wurde, hat sich bei den unzerlegten Körpern, den sogenannten chemischen Elementen, wiedergefunden. Auch hier ist das Aequivalenzverhältniss zweier Körper im Allgemeinen etwas Constantes, man mag ihre chemische Wirksamkeit sich gegen irgend eine dritte Substanz äussern lassen.

Um z. B. eine bestimmte Menge eines Metalls in chemische Verbindung nach festem Verhältniss zu bringen, ist im Allgemeinen immer zweimal so viel Schwefel und zehnmal so viel Brom als Sauerstoff nothwendig. 100 Gewichtstheile Wasserstoff vereinigen sich mit 800 Sauerstoff zu Wasser, mit 1600 Schwefel (der zweifachen Menge) zu Schwefelwasserstoff, mit 8000 Brom (der zehnfachen Menge) zu Bromwasserstoff; 100 Zink vereinigen sich mit 24,5 Sauerstoff zu Zinkoxyd, mit 49,0 (der zweifachen Menge) Schwefel zu Schwefelzink, mit 245 (der zehnfachen Menge) Brom zu Bromzink. Gegen welche andere Substanz man die chemische Wirksamkeit von Sauerstoff, Schwefel und Brom sich äussern lässt, immer zeigt sich die einfache Menge Sauerstoff ebenso wirkend (ebenso viel von der anderen Substanz in chemische Verbindung nach festem Verhältniss bringend), wie die zweifache Menge Schwefel und wie die zehnfache Menge Brom; das Aequivalenzverhältniss von Sauerstoff, Schwefel und Brom ist wie 1 zu 2 zu 10.

Um 100 Gewichtstheile Sauerstoff in chemische Verbindung zu bringen, braucht man 407,5 Zink; für denselben Effect braucht man eine grössere Menge Kalium, 490 Gewichtstheile, und eine noch grössere Menge Cadmium, nämlich 700 Gewichtstheile. Aber in demselben Verhältniss verschiedene Mengen braucht man, um eine und dieselbe Quantität irgend eines anderen Körpers durch diese Metalle in chemische Verbindung zu bringen; 50 Gewichtstheile Schwefel verbinden sich mit 101,9 Zink, mit 122,5 Kalium, mit 175 Cadmium; 35,5 Gewichtstheile Chlor verbinden sich mit 32,6 Zink, mit 39,2 Kalium, mit 56 Cadmium. Das Verhältniss der Quantitäten Zink, Kalium und Cadmium, welche sich mit einer und derselben Menge eines anderen Körpers nach festem Verhältniss verbinden, ist immer dasselbe; dasselbe Aequivalenzverhältniss wird für sie ausgedrückt durch 407,5 : 490 : 700 = 101,9 : 122,5 : 175 = 32,6 : 39,2 : 56.

Ein und dasselbe chemische Element kann sich in verschiedenen Verbindungen verschiedenen anderen Elementen ähnlich verhalten; man erkennt das ähnliche Verhalten zweier Elemente daran, in wiefern ihre Verbindungen mit demselben dritten Körper chemisch ähnlich wirken (z. B. basischer oder saurer Natur sind), ob diese Verbindungen für sich

oder mit derselben anderen Substanz weiter verbunden in veränderlich Verhältnissen zusammenkrystallisiren können, und ob sie gleiche oc ähnliche Krystallform haben oder mit derselben Substanz sich wei vereinigend Verbindungen von gleicher Krystallform hervorbringen. Dadurch werden die Elemente fast alle hinsichtlich ihrer Aequivaler verhältnisse untereinander vergleichbar; ein und dasselbe Element ka in Einer Verbindung mit Einer Reihe anderer Elemente sich ähnlich ve halten und in Beziehung auf das Aequivalenzverhältniss vergleichbar se in einer anderen Verbindung aber mit einer ganz anderen Reihe unt sich chemisch-ähnlicher Elemente; es bildet dann gleichsam eine Brück über welche hin das Aequivalenzverhältniss von Elementen bestimmb ist, die man nicht unmittelbar in Beziehung hierauf vergleichen kan weil sie nicht in ähnlichem Sinne chemisch wirken (nicht mit derselb dritten Substanz chemisch vergleichbare Verbindungen bilden).

Wie für Elemente von ähnlicherem chemischen Charakter (die nic metallischen Substanzen Sauerstoff, Schwefel, Chlor, oder die Metal Zink, Cadmium, Kalium z. B.) das Aequivalenzverhältniss ermittelt we den konnte, ist eben angegeben; in dem Folgenden mögen noch einig Beispiele Platz finden, welche das zunächst Vorstehende erläutern un zeigen, in welcher Art auch auf das Aequivalenzverhältniss von chemiscl unähnlichen Elementen geschlossen werden kann.

Ein Gewichtstheil Wasserstoff kann soviel Sauerstoff, Schwefel, Chlc u. s. w. in chemische Verbindung bringen, wie 12 Magnesium, 20 Calciun 23 Natrium, 32,6 Zink, 39,2 Kalium, 43,8 Strontium, 68,5 Baryun 103,7 Blei, 108,1 Silber; alle so entstehenden Verbindungen dieser Me talle mit Sauerstoff haben gleichen chemischen Charakter, vermöge Säuren zu sättigen und sich mit ihnen zu verbinden; mehrere bilden mi derselben Säure vereinigt Salze von gleicher Krystallform. Das Aequi valenzverhältniss dieser Metalle, unter sich und zu dem Wasserstoff, is durch die vorstehenden Zahlen gegeben; man nennt diese Zahlen aucl geradezu Aequivalentzahlen oder Aequivalentgewichte, wobe stets zu beachten ist, dass diese Zahlen nur relative sind, nur dann einei Sinn haben, wenn man zwei unter sich vergleicht (ihr Verhältniss be trachtet) oder sich erinnert, dass sie auf das Aequivalentgewicht de Wasserstoffs als willkürlich angenommene Einheit bezogen sind. — Da Eisen ist in mehrfachen Verhältnissen mit Sauerstoff zu basischen Ver bindungen, mit Schwefel und mit Chlor verbindbar. Unter seinen Ver bindungen mit Sauerstoff hat diejenige mit den Sauerstoffverbindunger des Zinks und des Magnesiums am meisten chemische Aehnlichkeit (die sich z. B. im Zusammenkrystallisiren der schwefelsauren Salze nach ver änderlichen Verhältnissen zeigt), welche als Eisenoxydul bezeichnet wird; in dieser sind auf die Menge Sauerstoff, welche sich mit 1 Gewichts theile Wasserstoff zu Wasser, mit 12 Magnesium zu Magnesia, mit 32,6 Zink zu Zinkoxyd vereinigt, 28 Eisen enthalten, und 28 Eisen sind hier nach mit 12 Magnesium oder 1 Wasserstoff äquivalent. 28 ist die Zahl

für das Aequivalentgewicht des Eisens gegen das des Wasserstoffs als Einheit.

Man verfährt in ähnlicher Weise bei der Feststellung der Aequivalentgewichte anderer Metalle, welche mehrere basische Verbindungen mit Sauerstoff bilden; man sucht, welche unter diesen mit den Sauerstoffverbindungen der Metalle, deren Aequivalentgewicht nach dem Vorstehenden bereits als festgestellt erscheint, am meisten Aehnlichkeit hat, und welche Quantität Metall in dieser mit so viel Sauerstoff vereinigt ist, als sich mit 1 Aeq. Zink (32,6 Gewichtstheilen) oder Magnesium (12 Gewichtstheilen) oder Baryum (68,5 Gewichtstheilen) verbindet; diese Quantität Metall ist das Aequivalentgewicht desselben. Unter den Sauerstoffverbindungen des Kupfers ist es z. B. das schwarze Kupferoxyd, welches in seinem chemischen Verhalten mit dem Zinkoxyd oder der Magnesia Aehnlichkeit zeigt (die schwefelsauren Salze von Zinkoxyd, Magnesia und Kupferoxyd können auch in veränderlichen Verhältnissen gemischt krystallisiren); in ihm sind 31,7 Kupfer mit derjenigen Menge Sauerstoff verbunden, mit welcher 32,6 Zink zu Zinkoxyd, 12 Magnesium zu Magnesia sich vereinigen, und man setzt demgemäss das Aequivalentgewicht des Kupfers = 31,7.

Die Thonerde hat mit keinem der Oxyde, wie Zinkoxyd, Magnesia, Baryt u. s. w., Aehnlichkeit, aber grosse mit dem Eisenoxyd (Thonerde und Eisenoxyd verbinden sich beide nicht mit Kohlensäure, haben gleiche Krystallform, bilden analoge Verbindungen von gleicher Krystallform); man vergleicht, von dem Aequivalentgewichte des Eisens, wie es oben bestimmt wurde, jetzt als etwas Bekanntem ausgehend, die Mengen Eisen und Aluminium, welche im Eisenoxyd und in der Thonerde mit derselben Quantität Sauerstoff verbunden sind, und da das Verhältniss dieser Mengen wie 28 zu 13,7 ist, betrachtet man letztere Zahl als das Aequivalentgewicht des Aluminiums ausdrückend. Zunächst ist damit nur ausgesprochen, dass die Mengen Eisen und Aluminium, welche in den so ähnlichen Verbindungen beider Metalle mit derselben Menge einer anderen Substanz verbunden sind, sich wie 28 zu 13,7 verhalten, und die letztere Zahl als das Aequivalentgewicht des Aluminiums, bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit, zu betrachten, ist man nur insofern berechtigt, als durch anderweitige Vergleichungen das Aequivalentgewicht des Eisens 28mal so gross als das des Wasserstoffs gefunden wurde.

Es giebt einzelne Oxyde (Beryllerde z. B.), bei welchen es schwer zu entscheiden ist, ob sie grössere Aehnlichkeit mit der Magnesia, dem Zinkoxyd, dem Eisenoxydul u. a. haben, oder mit dem Eisenoxyd und der Thonerde; hier bleibt es auch zweifelhaft, ob man zur Ermittelung des Aequivalentgewichtes des in jenen Oxyden enthaltenen Metalls suchen soll, wie viel von ihm mit der Quantität Sauerstoff sich vereinigt, die mit 1 Aeq. Magnesium zu Magnesia oder Eisen zu Eisenoxydul sich verbindet, oder ob man suchen soll, wie viel von dem Metall mit der Quantität Sauerstoff sich vereinigt, die mit 1 Aeq. Eisen zu Eisenoxyd

oder mit 1 Aeq. Aluminium zu Thonerde sich verbindet. 4,7 Gewich theile Beryllium sind z. B. in der Beryllerde mit so viel Sauerstoff v bunden, als 12 Gewichtstheile (1 Aeq.) Magnesium zur Bildung v Magnesia oder 28 Gewichtstheile (1 Aeq.) Eisen zur Bildung von Eise oxydul aufnehmen; 7,0 Gewichtstheile Beryllium sind hingegen in d Beryllerde mit so viel Sauerstoff verbunden, als 28 Gewichtstheile (1 Ae Eisen zur Bildung von Eisenoxyd oder 13,7 Gewichtstheile (1 Ae Aluminium zur Bildung von Thonerde aufnehmen. Es bleibt zweifelha ob das Aequivalentgewicht des Berylliums = 4,7 oder = 7,0 anz nehmen sei.

Das Mangan verhält sich in der als Oxydul bezeichneten Verbi dung dem Zink im Zinkoxyd, dem Magnesium in der Magnesia und de Kupfer im schwarzen Kupferoxyd sehr ähnlich (diese Sauerstoffverbi dungen bilden häufig mit derselben Säure Salze von gleicher Krystallfor und können sich, nach veränderlichen Verhältnissen gemischt, mit de selben Säure zu Salzen verbinden); 27,6 Gewichtstheile Mangan si im Oxydul mit derjenigen Menge Sauerstoff verbunden, mit welch sich 32,6 Gewichtstheile Zink, 12 Magnesium, 31,7 Kupfer (je 1 Aequ valent dieser Metalle) vereinigen, und man setzt demgemäss das Aequ valentgewicht des Mangans = 27,6. — In der Mangansäure verhä sich das Mangan ähnlich dem Schwefel in der Schwefelsäure (die Sal beider Säuren mit denselben Basen haben gleiche Krystallform). M der Menge Sauerstoff, mit welcher in der Mangansäure 27,6 Manga (1 Aequivalent) verbunden sind, sind aber in der Schwefelsäure 1 Schwefel verbunden; das Aequivalentgewicht des Schwefels ist hiernac = 16. Das Aequivalenzverhältniss des Schwefels, des Sauerstoffs un des Broms wurde schon oben (S. 630) besprochen; bei vielen Vergle chungen zeigt es sich, dass mit 16 Schwefel 8 Sauerstoff, 80 Bron 35,5 Chlor äquivalent sind, und diese Zahlen betrachtet man als d Aequivalentgewichte dieser Elemente ausdrückend. Die Bestimmun des Aequivalentgewichtes des Chlors = 35,5 oder des Sauerstof = 8 gegen das des Wasserstoffs = 1 ist hier eine ganz indirecte; e wurde durch directe Vergleichung gefunden das Aequivalenzverhältnis für Wasserstoff und Zink, dann für Zink und Mangan, dann für Manga und Schwefel, dann für Schwefel und Sauerstoff oder Chlor, und indire geschlossen auf das Aequivalenzverhältniss zwischen Sauerstoff oder Chlo und Wasserstoff.

Das so gefundene Aequivalenzverhältniss bestätigt sich indes noch bei anderen Betrachtungen. In vielen organischen Verbindunge lässt sich Wasserstoff durch Chlor ersetzen, ohne dass der chemisch Charakter der Verbindung im Ganzen damit geändert wird. In de Essigsäure lässt sich z. B. ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor er setzen und die so entstehende Verbindung verhält sich in vielen Bezie hungen der gewöhnlichen Essigsäure ähnlich. Bei solchen Ersetzunge treten für je 1 Gewichtstheil Wasserstoff 35,5 Gewichtstheile Chlor ein

in Beziehung auf das Fortbestehen der Verbindung mit ähnlichen Eigenschaften wirken 35,5 Chlor ähnlich, wie vorher 1 Gewichtstheil (bei der Abänderung der Zusammensetzung durch das Chlor ersetzt werdender) Wasserstoff wirkte. 35,5 Gewichtstheile Chlor zeigen sich hier äquivalent mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff. — In welchem Verhältniss Sauerstoff und Chlor äquivalent sind, kann man aus vielen Verbindungen derselben mit dem nämlichen Metall ersehen. Um eine gewisse Menge Zink in chemische Verbindung zu bringen, oder um eine gewisse Menge Eisen in eine Verbindung zu bringen, welche durch gewisse Reactionen ausgezeichnet sei (die des Oxyduls oder Chlorürs z. B.), muss man Mengen von Chlor und von Sauerstoff damit vereinigen, welche sich verhalten wie 35,5 zu 8. — Wenn in einer Reihe von Verbindungen 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 35,5 Chlor, in einer anderen 35,5 Chlor und 8 Sauerstoff als äquivalent befunden werden, hat man wiederum Grund, 8 Gewichtstheile Sauerstoff als mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff äquivalent zu betrachten oder das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs = 8, gegen das des Wasserstoffs = 1, zu setzen.

Eine noch indirectere Art, auf das Aequivalenzverhältniss von zwei Elementen zu schliessen, beruht auf der Betrachtung von Salzen, in welchen sie beide enthalten sind. In den neutralen schwefelsauren Salzen, in welchen die Säure 3mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält (vergl. S. 629 f.), sind auf 1 Aequivalent Metall (39,2 Kalium oder 20 Calcium oder 103,7 Blei) in der Basis 16 Gewichtstheile Schwefel in der Säure enthalten; 16 ergab sich aber oben aus anderen Betrachtungen als das Aequivalentgewicht des Schwefels (immer auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen). In den schwefligsauren Salzen, in welchen die Säure 2mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält, sind auf 1 Aeq. Metall in der Basis gleichfalls 16 Gewichtstheile, 1 Aeq., Schwefel in der Säure enthalten. In den chlorsauren Salzen, in welchen der Sauerstoffgehalt der Säure das 5fache von dem der Basis beträgt, ist die Menge Chlor in der Säure, welche mit 1 Aeq. Metall (39,2 Kalium oder 23 Natrium oder 68,5 Baryum u. s. w.) verbunden ist, = 35,5*), wiederum übereinstimmend mit dem oben gefundenen Aequivalentgewichte des Chlors.

Auf solche Uebereinstimmungen gestützt, versucht man mitunter für ein Element eine Schlussfolgerung auf sein Aequivalentgewicht, wenn man dieses nicht directer ermitteln kann, weil jenes Element mit keinem anderen, dessen Aequivalentgewicht mit grösserer Sicherheit bereits bestimmt ist, so ähnliche chemische Wirkungsweise hat, dass man aufsuchen

*) Das chlorsaure Kali besteht aus 38,5 Proc. Kali und 61,5 Proc. Chlorsäure. 38,5 Kali bestehen aus 32,0 Kalium und 6,5 Sauerstoff, 61,5 Chlorsäure aus 28,9 Chlor und 32,6 Sauerstoff (32,6 ist das 5fache von 6,5). Auf 32,0 Kalium in der Basis sind hier also 28,9 Chlor in der Säure enthalten, oder auf 39,2 Kalium (die Gewichtsmenge, welche wir oben in Vergleich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff das Aequivalentgewicht des Kaliums ausdrücken liessen) 35,5 Chlor.

könnte, welche Mengen beider Elemente sich wirklich äquivalent sin — Dieses ist z. B. der Fall für den Kohlenstoff, dessen chemische W kungsweise keinem der anderen nichtmetallischen Elemente von bere ermitteltem Aequivalentgewichte analog ist. Da aber in der Mehrza der kohlensauren Salze der Sauerstoffgehalt der Säure das 2fache v dem Sauerstoffgehalte der Basis ist, wie dies auch bei den Salzen d schwefligen Säure sich zeigt, so setzt man voraus, wie die in den schw fligsauren Salzen auf 1 Aeq. Metall in der Basis kommende Men Schwefel in der Säure das (bereits anderweitig als solches gefunden Aequivalentgewicht des Schwefels ausdrückt, so drücke auch die in d kohlensauren Salzen auf 1 Aeq. Metall in der Basis kommende Men Kohlenstoff in der Kohlensäure das Aequivalentgewicht des Kohlensto aus. 100 Theile kohlensaurer Kalk enthalten z. B. 56,0 Proc. Kalk ur 44,0 Proc. Kohlensäure; 56,0 Kalk bestehen aus 40,0 Calcium und 16 Sauerstoff, 44,0 Kohlensäure aus 12,0 Kohlenstoff und 32,0 Sauersto auf 40,0 Calcium in der Basis kommen 12,0 Kohlenstoff in der Säur auf 20 Calcium (die nach S. 631 1 Aequivalentgewicht Calcium au drückende Gewichtsmenge) mithin 6 Gewichtstheile Kohlenstoff, un letztere Gewichtsmenge Kohlenstoff betrachtet man als ein Aequivalen gewicht dieses Elementes repräsentirend und nimmt das Aequivalen gewicht desselben = 6 (mit nur sehr indirecter Beziehung auf das d Wasserstoffs = 1). In ganz ähnlicher Weise hat man das Aequivalen gewicht des Stickstoffs = 14 angenommen, weil in den salpetersaure Salzen mit 1 Aequivalentgewicht Metall (39,2 Kalium, 103,7 Bl u. s. w.) in der Basis 14 Gewichtstheile Stickstoff in der Säure ve bunden sind.

Auch diese indirecte Methode, auf die Aequivalentgewichte einze ner Elemente zu schliessen, ist oft nicht zureichend. Die von dem Sil cium gebildete Sauerstoffverbindung, die Kieselsäure, bildet z. B. Reihe von Salzen, in welchen das Verhältniss der Sauerstoffgehalte der Säur und der Basis ein ganz verschiedenes ist. In vielen Verbindungen de Kieselsäure mit Basen ist der Sauerstoffgehalt der Säure das 3fache, i vielen das 2fache von dem Sauerstoffgehalte der Basis, und in noc anderen ist der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure eben so gross wie de Sauerstoffgehalt der damit verbundenen Basis; es lässt sich nicht ent scheiden, welche dieser salzartigen Verbindungen man als die aus gleiche Aequivalenten Kieselsäure und Basis zusammengesetzten betrachten sol Betrachtet man als solche Salze die, worin der Sauerstoffgehalt de Säure das 3fache von dem der Basis ist, und sucht, welche Menge Sili cium in der Säure hier auf 1 Aeq. Metall (12 Gewichtstheile Magnesium 20 Calcium u. s. w.) in der Basis kommen, so findet man für erster Menge die Zahl 21,3; nimmt man im Gegentheil für diejenigen Salze, i welchen der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure das 2fache von dem de Basis ist, an, sie enthalten Kieselsäure und Basis nach gleichen Aequi valenten vereinigt, so findet man die Menge Silicium in der Säure

welche auf 1 Aeq. Metall in der Basis kommt, = 14,2; und in den Salzen, in welchen der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure eben so gross ist als der Sauerstoffgehalt der Basis, kommen auf 1 Aeq. Metall in der Basis 7,1 Gewichtstheile Silicium in der Säure. Es bleibt hier zweifelhaft, welches Gewicht — 21,3, 14,2 oder 7,1 — man für das Aequivalentgewicht des Siliciums annehmen soll, und in der That hat eine jede der obigen Zahlen bei einzelnen Chemikern Aufnahme in diesem Sinne gefunden; die meisten Chemiker indessen stimmen darin überein, 21,3 als das Aequivalentgewicht des Siliciums anzunehmen.

Die Bestimmung des Aequivalentgewichtes eines Elementes (richtiger des Verhältnisses der Aequivalentgewichte dieses Elementes und eines anderen, dessen Aequivalentgewicht willkürlich als Einheit angenommen wird) kann somit in sehr verschiedener Weise unsicher sein. — Die Verbindungen eines Elementes können so schwierig im reinen Zustande darzustellen sein, dass ihre quantitative Zusammensetzung nur unsicher oder gar nicht erforscht ist; dann ist die nothwendigste Bedingung nicht erfüllt, um auf das Aequivalentgewicht eines dieser Elemente schliessen zu lassen. (In der folgenden Tabelle steht deshalb an der Stelle des Aequivalentgewichtes bei mehreren Elementen ein Fragezeichen.) — Es kann ein Element in seinem chemischen Verhalten so einzig in seiner Art sein, dass es mit keinem anderen, dessen Aequivalentgewicht relativ sicher bestimmt ist, geradezu verglichen werden kann; die Aequivalentgewichte des Siliciums, des Borons z. B., wie sie in der folgenden Tabelle stehen, sind mehr conventionelle, als sicher nachgewiesene, wie namentlich für das Silicium in dem Vorstehenden erörtert wurde. — Es kann für ein Element zweifelhaft sein, mit welchem unter mehreren anderen Elementen es die grössere chemische Aehnlichheit habe und richtiger vergleichbar sei; für das Beryllium, das Thorium, das Zirkonium ist es z. B. zweifelhaft, ob sie dem Magnesium (ihre Oxyde also der Magnesia) oder dem Aluminium (ihre Oxyde also der Thonerde) zu vergleichen seien, und je nachdem man das Erstere (wie für die folgende Tabelle geschehen) oder das Letztere für das Richtigere hält, ergeben sich verschiedene Zahlen für die Aequivalentgewichte jener Metalle (vergl. S. 632 f.). — Für eine grosse Zahl von Elementen ist hingegen das Aequivalentgewicht mit grosser Sicherheit ermittelt; dass z. B. Sauerstoff und Schwefel sich im Verhältniss 8 zu 16, Jod, Brom und Chlor sich im Verhältniss 127,1 zu 80 zu 35,5, Eisen, Kupfer, Silber sich im Verhältniss 28 zu 31,7 zu 108,1 chemisch äquivalent sind, ist ziemlich gewiss.

Die Unsicherheit, welche bei der Bestimmung des Aequivalentgewichtes eines Elementes bleiben kann, wenn man sich dabei nur auf die Betrachtung seines chemischen Verhaltens stützt, hat dahin geführt, dass man auch andere Eigenschaften mit in Betracht zog. Wie später ausführlicher erörtert werden wird, zeigt sich für viele physikalische Eigenschaften ein Zusammenhang mit den chemischen Aequivalent-

gewichten, und hiermit ist die Möglichkeit gegeben, auch aus physikalschen Eigenschaften auf das chemische Aequivalentgewicht eines Körpe zu schliessen. Da indess die aus der Betrachtung der verschieden physikalischen Eigenschaften abgeleiteten Aequivalentgewichte häuf weder unter sich, noch mit dem aus der Betrachtung der rein chemisch Thatsachen sich ergebenden übereinstimmen, ist eine solche Ableitun immer unsicher. Wenn auch in zweifelhaften Fällen unter mehrere vom rein chemischen Standpunkt gleich wahrscheinlichen Zahlen für da Aequivalentgewicht eines Elements derjenigen mit Recht der Vorzu gegeben wird, welche die Beziehungen der chemischen zu den physikalschen Eigenschaften in der einfachsten Weise repräsentirt, so mus doch für die Feststellung der chemischen Aequivalentgewichte das che mische Verhalten der Körper als das im Allgemeinen Entscheidende be trachtet werden.

Die Aequivalentgewichte, welche wohl von der Mehrzahl der Che miker den Elementen beigelegt werden, sind in folgender Tabelle zu sammengestellt (die Bedeutung der Zeichen Al, Sb u. s. f. findet S. 64 ihre Erklärung).

Aluminium	Al = 13,7	Niobium	Nb = ?
Antimon	Sb = 120,3	Norium	No = ?
Arsen	As = 75	Osmium	Os = 99,6
Baryum	Ba = 68,5	Palladium	Pd = 53,3
Beryllium	Be = 4,7	Phosphor	P = 31
Blei	Pb = 103,7	Platin	Pt = 98,7
Boron	B = 10,9	Quecksilber	Hg = 100
Brom	Br = 80	Rhodium	Rh = 52,2
Cadmium	Cd = 56	Ruthenium	Ru = 52,2
Calcium	Ca = 20	Sauerstoff	O = 8
Cerium	Ce = 47	Schwefel	S = 16
Chlor	Cl = 35,5	Selen	Se = 39,5
Chrom	Cr = 26,7	Silber	Ag = 108,1
Didym	D = 48	Silicium	Si = 21,3
Eisen	Fe = 28	Stickstoff	N = 14
Erbium	E = ?	Strontium	Sr = 43,8
Fluor	Fl = 19	Tantal	Ta = 68,8
Gold	Au = 197	Tellur	Te = 64,2
Jod	J = 127,1	Terbium	Tb = ?
Iridium	Ir = 99	Thorium	Th = 59,6
Kalium	K = 39,2	Titan	Ti = 25
Kobalt	Co = 29,5	Uran	U = 60
Kohlenstoff	C = 6	Vanadium	V = 68,6
Kupfer	Cu = 31,7	Wasserstoff	H = 1
Lanthan	La = 47	Wismuth	Bi = 208
Lithium	Li = 7	Wolfram	W = 92
Magnesium	Mg = 12	Yttrium	Y = ?
Mangan	Mn = 27,6	Zink	Zn = 32,6
Molybdän	Mo = 46	Zinn	Sn = 58
Natrium	Na = 23	Zirkonium	Zr = 22,4
Nickel	Ni = 29,6		

Es bedarf nach dem Vorhergehenden kaum der nochmaligen Erinnerung, dass alle diese Zahlen nur relative sind; dass es ganz willkürlich ist, hier die Aequivalentgewichte aller Elemente auf das des Wasserstoffs als Einheit zu beziehen, und dass man mit demselben Rechte alle auf das des Sauerstoffs = 1 oder auf das des Sauerstoffs = 100 beziehen könnte. Längere Zeit war das Letztere, die Aequivalentgewichte aller Elemente auf das des Sauerstoffs = 100 zu beziehen, das Gebräuchlichere, und viele Chemiker haben diesen Gebrauch noch beibehalten. Dann wäre z. B. das Aequivalentgewicht des Schwefels = 200, das des Chlors = 443,7, das des Kupfers = 396,2, u. s. f., welche Zahlen unter sich und zu dem des Sauerstoffs = 100 in demselben Verhältniss stehen, wie die in der obigen Tabelle enthaltenen Zahlen für dieselben Elemente. Nimmt man das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs im Verhältniss 100:8 grösser an, als in der obigen Tabelle geschehen, so muss man alle anderen Aequivalentzahlen in demselben Verhältniss grösser annehmen, alle Zahlen der obigen Tabelle mit $\frac{100}{8}$ multipliciren. Ist hingegen das Aequivalentgewicht eines Elements in Beziehung auf das des Sauerstoffs = 100 gegeben und man will es auf das des Wasserstoffs als Einheit oder das des Sauerstoffs = 8 reduciren, so muss man es im Verhältniss von 100 zu 8 verkleinern oder mit $\frac{8}{100}$ multipliciren; der Ausdruck, 1588,7 Jod seien äquivalent mit 100 Sauerstoff, ist gleichbedeutend damit, $1588,7 \cdot \frac{8}{100} = 127,1$ Jod seien mit 8 Sauerstoff äquivalent.

Die Aequivalentgewichte geben zunächst nur an, in welchem Gewichtsverhältniss sich zwei oder mehrere Elemente, bei der Vereinigung mit derselben Substanz zu chemisch-ähnlichen Verbindungen, vertreten können, oder in welchem Gewichtsverhältniss sie gleiche chemische Wirksamkeit haben. Die Wichtigkeit des Begriffs des Aequivalentgewichts wird aber dadurch noch bedeutend erhöht, dass die Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen überhaupt auf den Aequivalentgewichten der Bestandtheile beruht. Aehnliches, wie sich oben (S. 628) für die Verbindungen aus Säuren und Basen ergab, findet auch für die Verbindungen statt, welche Elemente als nähere Bestandtheile enthalten. Die Verbindungen nach festen Verhältnissen entstehen erfahrungsgemäss alle in der Art, dass sich die Bestandtheile im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte oder einfacher Multipla derselben verbinden.

1 Aeq. Kalium (39,2 Gewichtstheile) verbindet sich mit 1 Aeq. Chlor (35,5 Gewichtstheilen) zu Chlorkalium. 1 Aeq. Kalium verbindet sich mit 1 Aeq. Sauerstoff (8 Gewichtstheilen) zu Kali. 1 Aeq. Schwefel (16 Gewichtstheile) verbindet sich mit 2 Aeq. Sauerstoff ($2 \cdot 8 = 16$ Gewichtstheilen) zu schwefliger Säure, mit 3 Aeq. Sauerstoff ($3 \cdot 8 = 24$ Gewichtstheilen) zu Schwefelsäure. 1 Aeq. Eisen (28 Gewichtstheile)

vereinigt sich mit 1 Aeq. Sauerstoff (8 Gewichtstheilen) zu Eisenoxydu 2 Aeq. Eisen (2 . 28 = 56 Gewichtstheile) vereinigen sich mit 3 Ae Sauerstoff (3 . 8 = 24 Gewichtstheilen) zu Eisenoxyd.

Diese sich stets zeigende Gesetzmässigkeit schliesst für Verbindun gen, welche aus denselben Bestandtheilen nach verschiedenen Verhäl nissen zusammengesetzt sind, als nothwendige Folgerung ein, dass di Quantitäten des einen Bestandtheils, welche in ihnen mit derselben Meng des anderen Bestandtheils verbunden sind, unter sich in einfachen Ve hältnissen stehen (nämlich im Verhältniss der Anzahlen Aequivalent gewichte des einen Bestandtheils, welche sich mit 1 Aequivalentgewich des anderen Bestandtheils vereinigen). Diese Folgerung wird als da Gesetz der multiplen Proportionen bezeichnet; sie tritt nicht hervor (s wenig wie das Gesetz der Zusammensetzung nach Aequivalenten oder Mul tiplen derselben), so lange man nur die procentische Zusammensetzung be trachtet. Letztere drückt aus, wieviel von den Bestandtheilen in eine constanten Menge (100 Gewichtstheilen) der Verbindung enthalten ist um die Gesetzmässigkeiten der Zusammensetzung zu ersehen, muss ma hingegen aufsuchen, wieviel von dem einen Bestandtheil mit einer con stanten Menge des anderen Bestandtheils verbunden ist. Als diese con stante Menge wollen wir das aus der obigen Tabelle entnommene Aequi valentgewicht setzen; die Gesetzmässigkeit zeigt sich natürlich unverän dert, wenn man die Mengen des einen Bestandtheils für irgend welche aber constante Mengen des anderen Bestandtheils berechnet. Es enthäl in 100:

Kupferoxydul . .	11,2	Sauerstoff u.	88,8	Kupfer,	d. i.	auf 8	Sauerstoff	63,4	Kupfer
Kupferoxyd . .	20,2	„	„ 79,8	„ ,	d. i.	„ 8	„	31,7	„
Kohlenoxyd . .	42,9	Kohlenstoff u.	57,1	Sauerstoff,	d. i.	auf 6	Kohlenst.	8	Sauerst.
Kohlensäure . .	27,3	„	„ 72,7	„ ,	d. i.	„ 6	„	16	„
Schweflige Säure . .	50	Schwefel u.	50	Sauerstoff,	d. i.	auf 16	Schwefel	16	Sauerst.
Schwefelsäure . . .	40	„	„ 60	„ ,	d. i.	„ 16	„	24	„
Manganoxydul . . .	77,5	Mangan u.	22,5	Sauerst.,	d. i.	auf 27,6	Mangan	8	Sauerst.
Manganoxyd	69,7	„	„ 30,3	„ ,	d. i.	„ 27,6	„	12	„
Manganhyperoxyd .	63,3	„	„ 36,7	„ ,	d. i.	„ 27,6	„	16	„
Mangansäure	53,5	„	„ 46,5	„ ,	d. i.	„ 27,6	„	24	„
Uebermangansäure .	49,6	„	„ 50,4	„ ,	d. i.	„ 27,6	„	28	„

Die Mengen Kupfer, welche mit derselben Menge Sauerstoff zu Kupferoxydul und Kupferoxyd verbunden sind, verhalten sich wie 2 zu 1; die Mengen Sauerstoff in Kohlenoxyd und Kohlensäure, bezogen auf dieselbe Menge Kohlenstoff, wie 1 zu 2; die Mengen Sauerstoff, die in der schwefligen Säure und der Schwefelsäure mit derselben Menge Schwefel verbunden sind, wie 2 zu 3; die Mengen Sauerstoff endlich, die in den oben genannten Manganverbindungen mit derselben Menge Mangan vereinigt sind, wie $1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$.

Das Gesetz der multiplen Proportionen gilt nicht nur für die Verbindungen, welche sich unmittelbar aus Elementen zusammensetzen, sondern auch für die Verbindungen, deren Bestandtheile bereits zusammengesetzte Körper sind. — Die Mengen von derselben Säure z. B., welche sich mit einer und derselben Menge einer Basis zu verschiedenen Salzen vereinigen können, stehen in einfachen Verhältnissen zueinander. In dem sauren schwefelsauren Kali ist auf dieselbe Menge Kali eine zweimal so grosse Menge Schwefelsäure enthalten, als in dem neutralen schwefelsauren Kali. Die Oxalsäure bildet mit Kali drei verschiedene Salze, in welchen die mit derselben Menge Kali verbundenen Mengen Oxalsäure sich wie 1 : 2 : 4 verhalten.

Ein weiterer Erfahrungssatz ist, dass das Aequivalentgewicht einer Verbindung gleich ist der Summe der Aequivalentgewichte der in ihr enthaltenen Bestandtheile. 1 Aeq. (39,2 Gewichtstheile) Kalium verbindet sich mit 1 Aeq. (8 Gewichtstheilen) Sauerstoff zu (47,2 Gewichtstheilen) Kali; 1 Aeq. (12 Gewichtstheile) Magnesium verbindet sich mit 1 Aeq. (8 Gewichtstheilen) Sauerstoff zu (20 Gewichtstheilen) Magnesia; 1 Aeq. (16 Gewichtstheile) Schwefel verbindet sich mit 3 Aeq. (3 . 8 = 24 Gewichtstheilen) Sauerstoff zu (40 Gewichtstheilen) Schwefelsäure; 1 Aeq. (14 Gewichtstheile) Stickstoff verbindet sich mit 5 Aeq. (5 . 8 = 40 Gewichtstheilen) Sauerstoff zu (54 Gewichtstheilen) Salpetersäure. Zunächst ist zu beachten, wie die Summen der in die Verbindungen eintretenden Aequivalentgewichte die Aequivalentgewichte der Verbindungen geben: 47,2 Gewichtstheile Kali sind äquivalent mit 20 Gewichtstheilen Magnesia, 40 Gewichtstheile Schwefelsäure sind äquivalent mit 54 Gewichtstheilen Salpetersäure. Weiter zeigt es sich, dass auch diese zusammengesetzten Körper sich entweder geradezu nach ihren Aequivalentgewichten vereinigen (welche also durch die Summen der Aequivalentgewichte der in ihnen enthaltenen Bestandtheile gegeben sind), oder nach einfachen Multiplen derselben. 1 Aeq. (20 Gewichtstheile) Magnesia vereinigt sich mit 1 Aeq. (40 Gewichtstheilen) Schwefelsäure oder mit 1 Aeq. (54 Gewichtstheilen) Salpetersäure; 1 Aeq. (47,2 Gewichtstheile) Kali vereinigt sich mit 1 Aeq. (54 Gewichtstheilen) Salpetersäure; 1 Aeq. (47,2 Gewichtstheile) Kali vereinigt sich mit 1 Aeq. (40 Gewichtstheilen) Schwefelsäure zu neutralem, mit 2 Aeq. (2 . 40 = 80 Gewichtstheilen) Schwefelsäure zu saurem schwefelsauren Kali. Und noch weiter: 1 Aeq. (20 + 40 = 60 Gewichtstheile) schwefelsaure Magnesia vereinigt sich mit 1 Aeq. (47,2 + 40 = 87,2 Gewichtstheilen) schwefelsaurem Kali zu einem Doppelsalz.

Die hier dargelegten Regelmässigkeiten in Betreff der Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen lassen sich so zusammenfassen: Das Aequivalenzverhältniss derselben Körper (einfacher oder zusammengesetzter) von chemisch-ähnlicher Wirkungsweise ist unter allen Umständen dasselbe; Körper (einfache oder zusammengesetzte)

verbinden sich im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte oder einfach Multipla derselben.

Eine sehr einfache Ausdrucksweise für diese Regelmässigkeiten u zugleich für die Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Ve hältnissen ergiebt sich, wenn man die Gewichte, statt in Gewichtstheil die immer auf dieselbe Gewichtseinheit bezogen sind, sofort auf Aeq valentgewichte reducirt angiebt. Um ein triviales Bild zu gebrauche sind sich 16 Gewichtstheile Schwefel und 8 Sauerstoff, oder 39,2 Kaliu und 12 Magnesium, oder 47,2 Kali und 20 Magnesia u. s. w. eben gleichwerthig in chemischer Beziehung, wie $14^1/_2$ Gewichtstheile Silb und 1 Gold im gewöhnliehsten Sinne des Worts, als Mittel, den Kaufpre anderer Gegenstände damit festzustellen, gleichwerthig sind. Wie gleic Geldwerthe durch verschiedene Gewichtsmengen Silber, Gold, Kupf u. s. w. repräsentirt sind, so sind gleiche chemische Werthe, d. h. Aeq valentgewichte der verschiedenen Substanzen, durch verschiedene G wichte ausgedrückt. Wie im gewöhnlichen Leben nicht nach Gewicht der verschiedenen als Geld benutzten Metalle gerechnet wird, sonde nach Geldeinheiten, welche bei verschiedenen Metallen verschieden schw sind (sofern das $14^1/_2$fache Gewicht Silber denselben Werth hat, wie d einfache Gewicht Gold), so wird auch in der Chemie nach Wertheinhe ten, den chemischen Aequivalentgewichten, gerechnet, welche bei de verschiedenen Substanzen ungleich schwer sind.

Um diese Art, die chemische Zusammensetzung nach Aequivalen gewichten der Bestandtheile auszudrücken, leichter ausführbar zu mache bedient man sich der chemischen Zeichen und Formeln. Den Element giebt man Zeichen (für jedes Element aus dem oder den ersten Buc staben der lateinischen Benennung gebildet), welche nicht bloss qual tative Bedeutung haben, nicht bloss sagen, welches Element gemeint is sondern denen auch quantitative Bedeutung, die der Aequivalentgewicht beigelegt ist *). Diese Zeichen sind in die S. 637 gegebene Tabel aufgenommen. K bedeutet 39,2 Gewichtstheile Kalium, Mg 12 Gewicht theile Magnesia, Al 13,7 Gewichtstheile Aluminium, O 8 Gewichtsthei Sauerstoff, S 16 Gewichtstheile Schwefel u. s. w. Die den Zeichen be gelegten Zahlenwerthe haben natürlich auch nur eine relative Bedeutun hier und in der S. 637 gegebenen Tabelle beziehen sie sich auf H = 1, d Aequivalentgewicht des Wasserstoffs ist als Einheit genommen. — Dur kleine Zahlen, welche man neben rechts, oben oder unten, dem Zeiche für jedes Element beifügt, drückt man aus, wieviel solcher Anzahl Gewichtstheile, d. h. wie viele Aequivalentgewichte von ihm in die Ve bindung eingehen; wo keine solche Zahl beigefügt ist, soll 1 Aeq. b zeichnet werden. So bedeutet HO eine Verbindung aus 1 Aeq. = 1 G.

*) Manchmal gebraucht man diese Zeichen auch nur in qualitativer Bedeutung; ist dies indessen, wenn auch abkürzend, doch eigentlich ein Missbrauch, welch leicht zu Missverständnissen Anlass geben kann.

wichtstheil Wasserstoff und 1 Aeq. = 8 Gewichtstheilen Sauerstoff; so SO_3 oder SO^3 eine Verbindung von 1 Aeq. = 16 Gewichtstheilen Schwefel mit 3 Aeq. = 3 . 8 = 24 Gewichtstheilen Sauerstoff; so Al_2O_3 eine Verbindung von 2 Aeq. = 2 . 13,7 = 27,4 Gewichtstheilen Aluminium mit 3 Aeq. = 3 . 8 = 24 Gewichtstheilen Sauerstoff.

Ein solcher Ausdruck in Zeichen, wieviel Aequivalente der Bestandtheile in einer Verbindung enthalten sind, heisst die Formel der letzteren. Da das Aequivalentgewicht einer Verbindung durch die Summe der Aequivalentgewichte der in sie eingehenden Bestandtheile gegeben ist, so ist auch die Formel einer Verbindung zugleich der Ausdruck des Aequivalentgewichts der letzteren, und die Formel einer Verbindung kann, wo diese als Bestandtheil complicirterer Verbindungen auftritt, ebenso als chemisches Zeichen gebraucht werden, wie die einfachen chemischen Zeichen für die Elemente gebraucht wurden. Um die Formeln complicirterer Verbindungen zu schreiben und anschaulich zu machen, welche Bestandtheile man in ihnen als nähere annimmt und wie diese wiederum zusammengesetzt sind, wendet man das Symbol +, Kommata oder Punkte, und Klammern an, und schreibt die Zahlen, welche ausdrücken, wieviel Aequivalentgewichte eines zusammengesetzten Bestandtheils in eine Verbindung eingehen, vor das Zeichen (die Formel) dieses Bestandtheils. Jede Zahl, welche vor einem Zeichen steht, bezieht sich auf alles Folgende bis zur nächsten Abtheilung (bis zum nächsten + oder , oder .), und wenn sie vor einer Klammer steht auf Alles, was in dieser eingeschlossen ist; jede Zahl, welche nach einem Zeichen, oben oder unten, steht, bezieht sich nur auf dieses eine Zeichen, wenn nicht mehrere Zeichen ausdrücklich durch eine Klammer vereinigt sind. Durch das Symbol + trennt man die näheren Bestandtheile einer Verbindung, und in diesen die sie zusammensetzenden Körper durch , oder .

Findet man z. B. die Formel des sauren schwefelsauren Kalis geschrieben: $KO, 2\,SO_3 + HO$, so bezieht sich die Zahl 2 vor SO_3 nicht bloss auf S, sondern auch auf O_3, es bedeutet $2\,SO_3$ 2 Aeq. Schwefelsäure, d. i. 2 Aeq. Schwefel und 6 Aeq. Sauerstoff. In der Formel der krystallisirten schwefelsauren Magnesia $MgO, SO_3 + 7\,HO$ bezieht sich die Zahl 7 vor HO auf beide Zeichen, H und O; 7 Aeq. Wasser, nicht etwa nur 7 Aeq. Wasserstoff sind gemeint. In der Formel des Malachits (basisch-kohlensauren Kupferoxyds): $2\,CuO, CO_2 + HO$ erstreckt sich der Einfluss der Zahl 2 vor CuO nur auf diese beiden Zeichen, nicht über das Komma hinaus. In der Formel des Grünbleierzes: $3\,(3\,PbO, PO_5) + PbCl$ erstreckt sich der Einfluss der Zahl 3 vor der Klammer auf alles in derselben Stehende; die Formel repräsentirt eine Verbindung, welche auf 1 Aeq. Chlorblei 3 Aeq. einer Verbindung aus 3 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Phosphorsäure enthält, oder welche auf 1 Aeq. Chlorblei 9 Aeq. Bleioxyd und 3 Aeq. Phosphorsäure enthält. In der Formel der Dinitrobenzoësäure: $C_{14}H_4(NO_4)_2O_4$ erstreckt sich der Einfluss der Zahl 2 hinter (NO_4) auf alles in die Klammer Eingeschlossene, und $(NO_4)_2$

bedeutet 2 Aeq. Stickstoff und 8 Aeq. Sauerstoff (2 Aeq. Untersalpet säure).

Einzelne Abkürzungen, welche früher noch häufiger in Anwendu kamen, findet man jetzt noch oft gebraucht. So z. B. die Anzahl Aeq valente Sauerstoff, welche mit einem Element verbunden sind, dur Punkte über demselben auszudrücken ($\dot{Pb}$ ist gleichbedeutend mit Pb($\ddot{Mn}$ gleichbedeutend mit MnO_2); dann bezieht sich eine rechts obe (selten unten) neben ein Zeichen geschriebene Zahl nicht nur auf dies Zeichen, sondern auch auf die Sauerstoffäquivalente, welche durch d Punkte angedeutet sind. Es ist z. B.

$$\dot{K}\dddot{S}^2 + \dot{H} \text{ gleichbedeutend mit } KO, 2\,SO_3 + HO.$$

Zwei Aequivalente eines Elementes deutet man manchmal dadurch a dass man das Zeichen desselben durchstrichen sein lässt. Es ist z. I als Formel des Alauns:

$$\ddot{\text{Ɨ}l}\dddot{S}^3, \dot{K}\dddot{S}, \dot{H}^{24} \text{ gleichbedeutend mit } Al_2O_3, 3\,SO_3 + KO, SO_3 + 24\,H($$

In ganz entsprechender Weise drückt man manchmal die Anzal Aequivalente Schwefel, welche mit einem Aequivalent (oder zweiei eines Elements in Verbindung sind, durch Striche aus, welche man übe das Zeichen des Elements (oder das durchstrichene Zeichen) setzt. E sind z. B. gleichbedeutend die Formeln

$$\acute{K} \text{ und } KS;\ \overset{\prime\prime\prime}{\text{Ƒe}} \text{ und } Fe_2S_3;\ \acute{Pb}^3\overset{\prime\prime\prime}{Sb} \text{ und } 3\,PbS, SbS_3.$$

Manchmal bezeichnet man Gruppen von Elementen, welche in Ve bindungen eingehen, durch besondere ganz conventionelle (gewöhnlic die Anfangsbuchstaben der lateinischen Benennung wiedergebende) Zei chen, und setzt über diese das Zeichen —, wenn die Gruppe als ein wasserfreie Säure betrachtet wird, das Zeichen +, wenn sie eine Basi ist. So schreibt man oft für das Cyan C_2N das Zeichen Cy, für die i vielen vom Weingeist sich ableitenden Verbindungen enthaltene Grupp C_4H_5, welche als Aethyl bezeichnet wird, das Zeichen Ae, für die Grupp $C_4H_3O_3$, welche zusammen mit einer Basis die essigsauren Salze bildet das Zeichen $\overline{A}$, für die Gruppe $C_{20}H_{12}NO_2$, das Chinin, das Zeichen $\overset{+}{Ch}$ Für das Cyanblei z. B. sind dann die Formeln PbCy und PbC_2N, fü das essigsaure Silberoxyd die Formeln $AgO, \overline{A}$ und $AgO, C_4H_3O_3$ gleichbedeutend, u. s. w.

Man unterscheidet empirische und rationelle Formeln. Die empirischen Formeln geben nur an, in welchem Aequivalentverhältniss die Elemente in einer Verbindung vereinigt sind, oder wie viel Aequivalente jedes Elements sich in einem Aequivalent der Verbindung finden. Die rationellen Formeln drücken zugleich eine Ansicht darüber aus, in welcher Weise die Elemente in der Verbindung zu näheren Bestandtheilen derselben gruppirt sind. Das neutrale schwefelsaure Kali hat die empirische Formel KSO_4; die früher allgemein, jetzt noch von vielen Chemikern dafür angenommene rationelle Formel ist KO, SO_3, welche

ausdrückt, dass von den 4 Aeq. Sauerstoff in dem schwefelsauren Kali eines bereits mit Kalium zu Kali, die 3 anderen mit dem Schwefel zu Schwefelsäure vereinigt seien. Die empirische Formel des salpetersauren Ammoniaks ist $N_2H_4O_6$, aus welcher einige Chemiker als rationelle Formel NH_3, HO, NO_5 ableiten (wonach es eine Verbindung von wasserfreier Salpetersäure mit Ammoniak und Wasser wäre und letzteres bereits in dem salpetersauren Ammoniak fertig gebildet existirte), andere die Formel NH_4O, NO_5 (wonach dieses Salz eine Verbindung von wasserfreier Salpetersäure mit einem Oxyd der Elementengruppe NH_4 wäre, und Wasser als solches darin nicht präexistirte), und noch andere schreiben die rationelle Formel wieder anders. Die empirische Formel einer Verbindung kann mit Sicherheit festgestellt werden, die rationelle aber nicht; letztere ist immer ein Ausdruck von theoretischen Ansichten, die der Natur der Sache nach mit dem Voranschreiten der Wissenschaft sich ändern. Auf die Ansichten der Chemiker in Betreff der rationellen Formeln der Verbindungen kommen wir in einem besonderen Abschnitt zurück.

Es ist selbstverständlich, dass der Gebrauch der chemischen Formeln eine Uebereinkunft voraussetzt, welche Gewichtsmengen durch die Zeichen der Elemente repräsentirt sein sollen. Dabei kommt es nicht darauf an, ob die zu Grund gelegten Aequivalentgewichte stets durch dieselben Zahlen ausgedrückt sind, sofern nur zwischen den verschiedenen Zahlen für alle Elemente immer dieselben Verhältnisse bestehen. Es ändert Nichts in den Formeln, ob man bei der Anwendung der Zeichen der Elemente unter ihnen die in der Tabelle S. 637 angegebenen Aequivalentgewichte versteht, oder durchgängig 12,5mal so grosse, oder stets nur halb so grosse. Das Verhältniss zwischen den einzelnen angenommenen Aequivalentgewichten wird damit nicht geändert, und dieselbe Formel drückt dann immer dieselbe Zusammensetzung aus, sie giebt ja auch nur ein Zusammensetzungsverhältniss. Verstehe man unter H 1 Gewichtstheil Wasserstoff, unter O 8 Gewichtstheile Sauerstoff und unter Si 21,3 Gewichtstheile Silicium, oder verstehe man unter H 12,5 Gewichtstheile Wasserstoff, unter O 100 Gewichtstheile Sauerstoff und unter Si 267 Gewichtstheile Silicium, so drückt in beiden Fällen die Formel HO die Zusammensetzung des Wassers aus, in welchem auf je 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten sind, und SiO_3 die Zusammensetzung der Kieselsäure, in welcher die Gehalte an Silicium und an Sauerstoff sich nahezu verhalten wie 7 zu 8. Wollte man fortfahren, unter O 8 Gewichtstheile Sauerstoff zu verstehen, unter H aber nur $\frac{1}{2}$ Gewichtstheil Wasserstoff und unter Si 14,2 Gewichtstheile Silicium, so würden die Formeln HO und SiO_3 nicht mehr die Zusammensetzung des Wassers und der Kieselsäure ausdrücken, sondern man müsste die Formeln H_2O und SiO_2 schreiben. Für einige Elemente ist es nun, wie oben erörtert wurde, allerdings ungewiss, welches Aequivalentgewicht sie zu den anderen Körpern haben (z. B. gerade für das Silicium; vgl. S. 635 f.),

und noch mehr können verschiedene Formeln für dieselbe Verbindung sich dadurch ergeben, dass einige Chemiker die Zeichen für einzelne Elemente nicht Aequivalentgewichte, sondern davon abweichende Gewichte bedeuten lassen; wir kommen hierauf bei der Betrachtung der atomistischen Theorie zurück, wo wir namentlich die Ansichten über die Verschiedenheit von Atomgewicht und Aequivalentgewicht besprechen werden.

Für das Verständniss einer Formel, d. h. welche Zusammensetzung eigentlich dadurch ausgesprochen sei, und für die Aufstellung von Formeln muss also vorerst bestimmt sein, welche Gewichtsmengen man unter den chemischen Zeichen versteht. In dem Folgenden setzen wir, wo nicht ausdrücklich ein anderes Gewicht einmal vergleichungsweise angenommen wird, stets die Gültigkeit der S. 637 zusammengestellten Aequivalentgewichte für die dabei angegebenen Zeichen voraus.

Wenn die Formel einer Verbindung gegeben ist und darüber kein Zweifel waltet, welche Gewichte die in der Formel vorkommenden Zahlen bedeuten sollen, so ist es sehr leicht, die procentische Zusammensetzung zu berechnen. Man übersetzt geradezu die Zeichen in Gewichtstheile und findet durch einfache Proportionalrechnung, wie viel Gewichtstheile jedes Bestandtheils in 100 Gewichtstheilen der Verbindung enthalten sind.

Die Formel $C_4H_6O_2$ für den Alkohol bedeutet, dass darin vereinigt sind:

4 C	entsprechend	4 . 6 = 24	Gewichtstheilen	Kohlenstoff,
6 H	„	6 . 1 = 6	„	Wassserstoff,
2 O	„	2 . 8 = 16	„	Sauerstoff,
		46		

46 Gewichtstheile Alkohol enthalten also 24 Gewichtstheile Kohlenstoff, 100 Alkohol mithin 52,18 Kohlenstoff. In gleicher Weise findet man den Wasserstoffgehalt = 13,04, den Sauerstoffgehalt = 34,78 Procent.

Kommen in einer Formel zusammengesetzte Substanzen als nähere Bestandtheile vor, so berechnet man zunächst die Aequivalentgewichte der letzteren. Um aus der Formel des Bittersalzes $MgO, SO_3 + 7\,HO$ die procentische Zusammensetzung desselben abzuleiten, berechnet man zuerst, dass

Mg	entspricht	12	Gewichtstheilen	MgO	entspricht	20	Gewichtstheilen,
O	„	8	„				
S	„	16	„	SO_3	„	40	„
3 O	„	24	„				
H	„	1	„	HO	„	9	„
O	„	8	„				

und hat nun

MgO	entsprechend	20	Gewichtstheilen	Magnesia,
SO_3	„	40	„	Schwefelsäure,
7 HO	„	7 . 9 = 63	„	Wasser,
		123		

123 Gewichtstheile Bittersalz enthalten 20 Magnesia, 40 Schwefelsäure, 63 Wasser; 100 Bittersalz enthalten mithin 16,26 Magnesia, 32,52 Schwefelsäure und 51,22 Wasser.

Nicht schwieriger im Princip ist die Berechnung der empirischen Formel einer Verbindung aus der gegebenen procentischen Zusammensetzung, wenn die letztere absolut genau bekannt ist. Wohl aber kann die Aufstellung der empirischen Formel erschwert sein, wenn — wie dies in Wirklichkeit immer der Fall ist — die procentische Zusammensetzung das Resultat einer der Wahrheit nur mehr oder weniger sich nähernden Analyse ist.

Die procentische Zusammensetzung giebt an, wie viel von den Bestandtheilen, die Gewichte derselben auf dieselbe Gewichtseinheit bezogen, in 100 Thln. der Verbindung enthalten ist. Es soll gefunden werden, in welchem Verhältniss die Bestandtheile vereinigt sind oder wie viel von ihnen in der Verbindung enthalten ist, als Gewichtseinheit für jeden Bestandtheil das Aequivalentgewicht desselben angenommen.

Es sei z. B. für die procentische Zusammensetzung des Platinchlorids gefunden:

Platin 58,16 Procent,
Chlor 41,84 „

Wenn, der Seite 637 gegebenen Tabelle zufolge, 98,7 Gewichtstheile Platin 1 Aeq. dieses Körpers repräsentiren, so entsprechen 58,16 Gewichtstheile 0,589 Aeq.; und wenn 35,5 Gewichtstheile Chlor 1 Aeq. dieses Elements repräsentiren, so entsprechen 41,84 Gewichtstheile 1,178 Aeq.; nach den Proportionalansätzen:

$$98{,}7 : 1 = 58{,}16 : 0{,}589$$
$$35{,}5 : 1 = 41{,}84 : 1{,}178.$$

Auf 0,589 Aeq. Platin kommen im Platinchlorid somit 1,178 Aeq. Chlor, oder auf 1 Aeq. Platin kommen darin 2 Aeq. Chlor.

Wie viele Aequivalente der Bestandtheile durch die Procentgehalte an denselben angezeigt werden, erfährt man also, wenn man mit den Aequivalentgewichten der Bestandtheile in die Procentgehalte dividirt; die so sich ergebenden Quotienten stehen unter sich in dem Verhältniss, in welchem die Bestandtheile, nach Aequivalentgewichten derselben, die Verbindung zusammensetzen. Der einzelne Quotient lehrt Nichts kennen, nur die Vergleichung mehrerer Quotienten giebt über das Aequivalentverhältniss Aufschluss, nach welchem die Bestandtheile zusammengetreten sind. Die Zahlenwerthe für die einzelnen Quotienten können sogar bei verschiedenen Arten der Berechnung sich ganz verschieden ergeben, aber für dieselbe Verbindung wird sich, so lange die Annahmen für die Aequivalentgewichte der Bestandtheile nicht wesentlich geändert werden, immer dasselbe Verhältniss zwischen den Quotienten ergeben. Die eben geführte Rechnung — gestützt darauf, dass der Gehalt an Bestandtheilen für 100 Thle. der Verbindung gefunden war und die Aequivalentgewichte des Platins

und des Chlors zu 98,7 und 35,5 (auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen) angenommen wurden — war:

	Procentgehalt.		Aeq.-Gew.		Quotient.
Platin	58,16	:	98,7	=	0,589
Chlor	41,84	:	35,5	=	1,178

Die Rechnung würde, wenn man die Aequivalentgewichte des Platins und des Chlors = 1233,7 und 443,7 (auf das des Sauerstoffs = 100 bezogen; vgl. S. 638) annimmt, sich so gestalten:

	Procentgehalt.		Aeq.-Gew.		Quotient.
Platin	58,16	:	1233,7	=	0,04715
Chlor	41,84	:	443,7	=	0,09430

Oder, wenn man den Gehalt an den Bestandtheilen nicht für 100 Gewichtstheile Verbindung angiebt (was ja nur conventionell geschieht, aber eigentlich ganz willkürlich ist), sondern z. B. für 1000, und die zuerst gebrauchten Aequivalentgewichte (98,7 für Platin und 35,5 für Chlor) wieder annimmt:

	Gehalt in 1000.		Aeq.-Gew.		Quotient.
Platin	581,6	:	98,7	=	5,89
Chlor	418,4	:	35,5	=	11,78

Immer ist der Quotient aus dem Aequivalentgewicht in die Anzahl Gewichtstheile, die in derselben Menge Verbindung enthalten sind, für Chlor zweimal so gross, als bei Platin, und das Endresultat der Rechnungen ist immer dasselbe, dass in dem Platinchlorid mit 1 Aeq. Platin 2 Aeq. Chlor verbunden sind oder dass seine Formel $PtCl_2$ ist.

Die Quotienten, welche sich durch Division der Aequivalentgewichte der Bestandtheile in die Procentgehalte ergeben, stehen *unter sich* in einfachen Verhältnissen, weil sich die Verbindungen aus den Bestandtheilen nach einfachen Aequivalentverhältnissen der letzteren zusammensetzen. Die Ableitung ist häufig ganz so einfach, wie in dem eben gewählten Beispiel. Sei z. B. die procentische Zusammensetzung des Kupfervitriols gefunden, wie unten angegeben, und bekannt, dass 1 Aeq. Kupferoxyd (CuO) 39,7, 1 Aeq. Schwefelsäure (SO_3) 40, 1 Aeq. Wasser (HO) 9 Gewichtstheile wiegt, so berechnet man die Quotienten:

	Procentgehalt.		Aeq.-Gew.		Quotient.
Kupferoxyd	31,8	:	39,7	=	0,801
Schwefelsäure	32,1	:	40	=	0,802
Wasser	36,1	:	9	=	4,011

und ersieht, dass diese Quotienten im Verhältniss 1 : 1 : 5 stehen, oder dass im Kupfervitriol auf 1 Aeq. schwefelsaures Kupferoxyd 5 Aeq. Wasser enthalten sind, dass seine Formel durch $CuO, SO_3 + 5\,HO$ auszudrücken ist.

Wenn für das als Boulangerit bezeichnete Mineral die folgende procentische Zusammensetzung gegeben ist, so findet man für die Aufstellung einer Formel die Quotienten:

	Procentgehalt.		Aeq.-Gew.		Quotient.
Antimon	22,8	:	120,3	=	0,189
Blei	59,0	:	103,7	=	0,569
Schwefel	18,2	:	16	=	1,138

Diese Quotienten verhalten sich wie 1 : 3 : 6, und letzteres Verhältniss ist das der Bestandtheile, nach Aequivalenten derselben, in dieser Verbindung, deren empirische Formel danach $SbPb_3S_6$ zu schreiben ist; aus dieser empirischen Formel leitet sich leicht als rationelle $3\,PbS, SbS_3$ ab, welche man deshalb für richtig hält, weil beide darin als nähere Bestandtheile angenommene Körper wirklich existiren.

Die Vergleichung der Quotienten, welche man durch Division der Aequivalentgewichte der Bestandtheile einer Verbindung in die Procentgehalte an diesen Bestandtheilen erhält, lehrt zunächst nur das Verhältniss kennen, in welchem die Bestandtheile nach Aequivalenten vereinigt sind, nicht aber die absolute Anzahl Aequivalente der Bestandtheile, welche in Einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind. Ist z. B. für die krystallisirte Benzoësäure die unten angegebene procentische Zusammensetzung gefunden, und sucht man jene Quotienten:

	Procentgehalt.		Aeq.-Gew.		Quotient.
Kohlenstoff	68,8	:	6	=	11,47 (= 7 . 1,64)
Wasserstoff	5,0	:	1	=	5,00 (= 3 . 1,67)
Sauerstoff	26,2	:	8	=	3,27 (= 2 . 1,64)

so ergiebt sich für das Verhältniss, nach welchem hier Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente vereinigt sind, als einfachster Ausdruck 7 : 3 : 2; aber es bleibt unentschieden, ob die Formel von 1 Aeq. krystallisirter Benzoësäure $C_7H_3O_2$ oder $C_{14}H_6O_4$ oder $C_{21}H_9O_6$ zu schreiben sei, da allen diesen Formeln dasselbe Verhältniss der Anzahlen Aequivalentgewichte der Bestandtheile gemeinsam ist und allen dieselbe procentische Zusammensetzung entspricht. Die Untersuchung eines als neutral zu betrachtenden Salzes der Benzoësäure entscheidet in einem solchen Falle für eine unter den möglichen Formeln. Mit Bleioxyd bildet die Benzoësäure z. B. ein solches Salz, welches nach dem Trocknen bei 100° C. die unten angegebene procentische Zusammensetzung ergab, die bei der Berechnung zu folgenden Resultaten führt:

	Procentgehalt.		Aeq.-Gew.		Quotient.
Kohlenstoff	37,3	:	6	=	6,217 (= 14 . 0,444)
Wasserstoff	2,4	:	1	=	2,400 (= 5 . 0,480)
Sauerstoff	10,7	:	8	=	1,337 (= 3 . 0,445)
Bleioxyd	49,6	:	111,7	=	0,444 (= 1 . 0,444)

Die Quotienten für Bleioxyd, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff verhalten sich hier wie 1 : 3 : 5 : 14, oder mit 1 Aeq. Bleioxyd sind im benzoësauren Bleioxyd $C_{14}H_5O_3$ verbunden. Betrachtet man dieses Salz als ein gleich viel Aequivalente Bleioxyd und Benzoësäure einschliessendes, so müssen in Einem Aequivalent krystallisirter Benzoësäure 14 Aeq. Kohlenstoff enthalten sein, und dieses entscheidet unter den Formeln,

welche sich oben als mögliche für diese Verbindung ergaben, für die Formel $C_{14}H_6O_4$. Die letztere wird als das Aequivalentgewicht der krystallisirten Benzoësäure ausdrückend betrachtet, und viele Chemiker leiten daraus als rationelle Formel den Ausdruck $HO, C_{14}H_5O_3$ ab, um die Beziehung der krystallisirten Benzoësäure zu dem benzoësauren Bleioxyd $PbO, C_{14}H_5O_3$ zu versinnlichen; sie nehmen in der krystallisirten Benzoësäure neben hypothetisch-wasserfreier Säure von der Zusammensetzung und dem Aequivalentgewicht $C_{14}H_5O_3$ Ein Aequivalent fertig gebildetes Wasser an, welches in den benzoësauren Salzen durch Basen (in dem obigen Bleisalz z. B. durch Bleioxyd) ersetzt sei.

Das für eine Verbindung statthabende Verhältniss der darin enthaltenen Aequivalente von Bestandtheilen tritt um so schärfer und unzweideutiger hervor, je einfacher es ist und je richtigere Zahlen die Bestimmung der procentischen Zusammensetzung ergeben hat. Man sieht leicht, dass z. B. bei der oben angegebenen Analyse des benzoësauren Bleioxyds der Gehalt an Wasserstoff etwas zu gross ausgefallen war (der Quotient 2,400 ist etwas, wenn auch nur sehr wenig, grösser, als der fünffache Quotient, der sich für das Bleioxyd ergab). Eine Analyse ist dann zur Ableitung der Formel brauchbar, wenn sie so genau ist, dass sie das für die Elemente in der Verbindung statthabende Aequivalentverhältniss unzweideutig erkennen lässt. Aus der so festgestellten Formel lässt sich dann, mit Benutzung der mit grösserer Genauigkeit festgestellten Aequivalentgewichte der Elemente, die theoretische Zusammensetzung (nach S. 645) in Procenten berechnen und mit der empirisch gefundenen vergleichen oder an der Stelle der letzteren zu weiteren Rechnungen benutzen. Es ist z. B. für das benzoësaure Bleioxyd die procentische Zusammensetzung:

	Berechnet nach der Formel $PbO, C_{14}H_5O_3$.	Empirisch gefunden.
Kohlenstoff	37,38	37,3
Wasserstoff	2,23	2,4
Sauerstoff	10,68	10,7
Bleioxyd	49,71	49,6

Das Aequivalentgewicht der Verbindung $C_{14}H_5O_3$, welche sich in den benzoësauren Salzen mit einer Basis zusammenfindet und diese neutralisirt, ergiebt sich leicht aus der Summe der Aequivalente der darin enthaltenen Elemente zu $14 . 6 + 5 . 1 + 3 . 8 = 113$. Das Aequivalentgewicht dieser Verbindung kann auch aus der vorstehend angeführten Analyse des benzoësauren Bleioxyds empirisch abgeleitet werden. Nimmt man für dieses an, es enthalte gleichviel Aequivalente Bleioxyd und hypothetisch-wasserfreie Benzoësäure ($C_{14}H_5O_3$), so müssen sich die Aequivalentgewichte dieser beiden Körper verhalten wie die Procentgehalte an denselben; in 100 benzoësaurem Bleioxyd wurden 49,6 Bleioxyd und (als das an 100 Fehlende) 50,4 hypothetisch-wasser-

freie Benzoësäure gefunden, und da das Aequivalentgewicht des Bleioxyds 111,7 ist, giebt die Proportion

$$49,6 : 50,4 = 111,7 : ?$$

das Aequivalentgewicht der hypothetisch - wasserfreien Benzoësäure = 113,5, hinlänglich genau mit der theoretisch sich berechnenden Zahl 113 übereinstimmend, um an der Gültigkeit der letzteren nicht zweifeln zu lassen. Diese Art der Rechnung, aus den bekannten Procentgehalten einer Verbindung an zwei Bestandtheilen und dem bekannten Aequivalentgewicht des einen Bestandtheils auf das des anderen zu schliessen, kommt häufig in Anwendung.

Es ist, namentlich wo das Aequivalentverhältniss der Bestandtheile einer Verbindung ein weniger einfaches ist, oft von Vortheil, das Aequivalentgewicht derselben zuerst, annähernd wenigstens, aus Versuchen abzuleiten, ehe man dazu schreitet, auf das Verhältniss zu schliessen, in welchem die Elemente nach Aequivalenten in dieser Verbindung enthalten sind. Folgendes Beispiel möge den Gang einer solchen Berechnungsweise verdeutlichen.

In 100 Thln. des bei 100° C. getrockneten Brucins seien gefunden 70,0 Kohlenstoff, 6,8 Wasserstoff, 7,6 Stickstoff und (als das an 100 Fehlende) 15,6 Sauerstoff. Von dem Doppelsalz, welches salzsaures Brucin mit Platinchlorid bildet, enthielten 100 Thle. 16,5 Platin. 100 Thle. krystallisirtes Brucin endlich verloren bei 100° C. 13,7 Wasser.

Es ist für das Doppelsalz aus salzsaurem Brucin und Platinchlorid, wie für solche Doppelsalze organischer Basen im Allgemeinen, anzunehmen, seine Formel sei $X, HCl + PtCl_2$, wenn X das Atomgewicht der trockenen Base (hier des Brucins) bedeutet. Da Ein Aequivalent eines solchen Doppelsalzes Ein Aequivalent Platin enthält, muss sich sein Aequivalentgewicht zu dem des Platins (98,7) verhalten, wie 100 zu dem Procentgehalt an Platin. Diese Rechnung ausgeführt:

$$16,5 : 100 = 98,7 : ?$$

giebt 598,2 für das Aequivalentgewicht des Doppelsalzes. Zieht man hiervon das Gewicht von Allem, was in dem Doppelsalz mit trockenem Brucin vereinigt ist, also das Gewicht von $HCl + PtCl_2 = 206,2$ ab, so bleibt 392 für das Aequivalentgewicht des Brucins.

100 getrocknetes Brucin enthalten 70,0 Kohlenstoff, 392 Gewichtstheile Brucin (1 Aeq. entsprechend), also 274,4 Gewichtstheile Kohlenstoff, welche (da 6 Gewichtstheile Kohlenstoff 1 Aeq. repräsentiren) $= \frac{274,4}{6} = 45,7$ oder (da die Zahl ein einfaches Multiplum von 1 Aeq. Kohlenstoff sein muss) = 46 Aeq. Kohlenstoff sind. In derselben Weise findet man, dass 392 Gewichtstheile Brucin 26,6 Gewichtstheile Wasserstoff enthalten, entsprechend 26 Aeq. Wasserstoff (unter Berücksichtigung, dass bei den Analysen organischer Körper in der Regel etwas mehr Wasserstoff gefunden

wird, als sie wirklich enthalten); dass 392 Gewichtstheile Brucin 29,8 Gewichtstheile Stickstoff enthalten, entsprechend $\frac{29,8}{14} = 2,1$ oder in ganzer Zahl 2 Aeq. Stickstoff; dass 392 Gewichtstheile Brucin 61,2 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten, entsprechend $\frac{61,2}{8} = 7,7$ oder in ganzer Zahl = 8 Aeq. Sauerstoff.

Hiernach setzt sich 1 Aeq. Brucin zusammen aus 46 Aeq. Kohlenstoff, 26 Aeq. Wasserstoff, 2 Aeq. Stickstoff und 8 Aeq. Sauerstoff; die Vergleichung der hiernach sich theoretisch berechnenden Zusammensetzung mit der empirisch gefundenen ist:

	Berechnet nach $C_{46}H_{26}N_2O_8$.	Gefunden.
Kohlenstoff . . .	70,05	70,0
Wasserstoff . . .	6,60	6,8
Stickstoff	7,11	7,6
Sauerstoff . . .	16,24	15,6

Das aus der Formel $C_{46}H_{26}N_2O_8$ sich theoretisch berechnende Aequivalentgewicht des Brucins ist 394; das aus der Analyse des Platindoppelsalzes empirisch abgeleitete war 392. Der nach der Formel $C_{46}H_{26}N_2O_8, HCl + PtCl_2$ sich theoretisch berechnende Platingehalt des Doppelsalzes ist 16,44 Procent; der empirisch gefundene war 16,5 Procent.

Es ist jetzt, wo das Aequivalentgewicht des getrockneten Brucins gefunden ist, auch leicht, zu berechnen, wieviel Aequivalente Wasser damit im krystallisirten Brucin verbunden sind. In 100 Gewichtstheilen krystallisirtem Brucin wurden auf 86,3 trockenes Brucin 13,7 Wasser gefunden; auf 394 (1 Aeq.) trockenes Brucin kommen somit 62,6 Gewichtstheile Wasser, welche $\frac{62,6}{9} = 7$ Aeq. entsprechen. Nach der Formel $C_{46}H_{26}N_2O_8 + 7HO$ berechnet sich der Wassergehalt zu 13,79 Procent; gefunden wurde er zu 13,7 Procent.

Die Berechnung des Aequivalentgewichts einer Substanz kann manchmal unsicher sein, wenn dieselbe sich mit einer anderen Substanz von bekanntem Aequivalentgewicht in mehreren Verhältnissen verbindet und es nicht von vornherein mit Sicherheit zu entscheiden ist, in welcher der Verbindungen gleichviel Aequivalente der beiden Bestandtheile anzunehmen seien. Man rechnet dann manchmal vortheilhaft in der Art, dass man zunächst die Mengen aller Bestandtheile in den verschiedenen Verbindungen auf eine constante Menge desjenigen Bestandtheils bezieht, von welchem man Grund hat zu glauben, dass von ihm in je 1 Aeq. sämmtlicher Verbindungen gleichviel Aequivalente enthalten seien.

Die meisten Säuren bilden nur Ein Silbersalz und in diesem ist dann auf 1 Aeq. Silberoxyd 1 Aeq. Säure, oder in 1 Aeq. des Salzes 1 Aeq. Silber anzunehmen. Einzelne Säuren bilden aber mehrere Silbersalze. Eine

warm gesättigte wässerige Lösung von Mekonsäure giebt z. B. bei dem Vermischen mit einer Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd ein in Wasser unlösliches weisses Silbersalz; eine mit Ammoniak schwach übersättigte Lösung von Mekonsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd ein als gelber Niederschlag sich ausscheidendes Silbersalz. Die procentische Zusammensetzung der freien Mekonsäure (nach dem Trocknen bei 100° C.), des weissen und des gelben Silbersalzes sei gefunden:

	Freie Mekonsäure.	Weisses Silbersalz.	Gelbes Silbersalz.
Kohlenstoff . . .	41,7	19,7	15,9
Wasserstoff . . .	2,0	0,5	0,2
Sauerstoff . . .	56,3	27,5	21,9
Silber	—	52,3	62,0

Um eine Uebersicht über die Verbindungsverhältnisse in diesem Falle zu gewinnen, thut man am besten, für alle Bestandtheile zu berechnen, wieviel von ihnen mit ein und derselben Menge Kohlenstoff verbunden ist. Die Anzahl Kohlenstoffäquivalente in einer organischen Säure bleibt im Allgemeinen unverändert, wenn die Säure Salze bildet, während der Gehalt an Wasserstoffäquivalenten bei theilweiser Ersetzung durch Metall (oder, wenn man in der freien Säure neben hypothetisch-wasserfreier Säure fertig gebildetes Wasser annimmt, bei Ersetzung des letzteren durch Metalloxyd) und der Gehalt an Wasserstoff- und an Sauerstoffäquivalenten durch Anwesenheit von Wasser in einem Salze geändert sein kann. Rechnet man aus den obigen Angaben, wieviel Wasserstoff, Sauerstoff und Silber mit irgend einer, aber constanten, Menge Kohlenstoff, z. B. 41,7 Gewichtstheilen verbunden ist, so findet man:

	Freie Mekonsäure.	Weisses Silbersalz.	Gelbes Silbersalz.
Kohlenstoff . . .	41,7	41,7	41,7
Wasserstoff . . .	2,0	1,1	0,5
Sauerstoff . . .	56,3	58,2	57,4
Silber	—	110,7	162,6

Man sieht jetzt sogleich, dass auf dieselbe Menge Kohlenstoff in allen diesen Verbindungen gleiche Mengen Sauerstoff kommen; Wasserstoffmengen in der freien Säure, dem weissen und dem gelben Silbersalze, welche sich verhalten wie 4 : 2 : 1; Silbermengen in dem weissen und dem gelben Salze, welche sich sehr nahe verhalten wie 2 : 3. Die einzige Möglichkeit, die Zusammensetzung dieser Verbindungen nach ganzen Aequivalentgewichten der darin enthaltenen Elemente auszudrücken, beruht darauf, in dem gelben Silbersalze 3, in dem weissen Silbersalze 2 Aeq. Silber anzunehmen. Rechnet man jetzt, wieviel Gewichtstheile der anderen Bestandtheile im gelben Silbersalze mit 3 Aeq. (324,3 Gewichtstheilen) Silber vereinigt sind, so findet man:

Für den Kohlenstoff (nach dem Ansatz: 162,6 : 41,7 = 324,3 : ?) 83,2 Gewichtstheile, entsprechend $\frac{83,2}{6} = 13,9$ oder in ganzer Zahl 14 Aeq. C;

für den Wasserstoff 1,0 Gewichtstheile, entsprechend 1 Aeq. H;

für den Sauerstoff 114,5 Gewichtstheile, entsprechend $\frac{114,5}{8} = 14,3$ oder in ganzer Zahl 14 Aeq. O.

Sucht man ebenso für das weisse Silbersalz, wieviel Gewichtstheile der anderen Beştandtheile hier mit 2 Aeq. (216,2 Gewichtstheilen) Silber vereinigt sind, so findet man:

Für den Kohlenstoff: 81,4 Gewichtstheile, entsprechend $\frac{81,4}{6} = 13,6$ oder 14 Aeq. C;

für den Wasserstoff: 2,1 Gewichtstheile, entsprechend $\frac{2,1}{1} = 2,1$ oder 2 Aeq. H;

für den Sauerstoff: 113,6 Gewichtstheile, entsprechend $\frac{113,6}{8} = 14,2$ oder 14 Aeq. O.

Die empirische Formel des gelben Silbersalzes ist somit $C_{14}HAg_3O_{14}$, die des weissen $C_{14}H_2Ag_2O_{14}$, die der freien Säure (da diese nach dem schon oben Bemerkten die doppelte Zahl Aequivalente Wasserstoff als das weisse, die 4fache als das gelbe Silbersalz enthält) $C_{14}H_4O_{14}$. Die nach diesen Formeln theoretisch berechneten Zusammensetzungen sind, verglichen mit den empirisch gefundenen:

	Freie Säure		Weisses Silbersalz		Gelbes Silbersalz	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	42,00	41,7	20,28	19,7	16,11	15,9
Wasserstoff	2,00	2,0	0,48	0,5	0,19	0,2
Sauerstoff	56,00	56,3	27,04	27,5	21,49	21,9
Silber	—	—	52,20	52,3	62,21	62,0

Die Formeln $C_{14}H_4O_{14}$ für die freie Mekonsäure, $C_{14}H_2Ag_2O_{14}$ für das weisse und $C_{14}HAg_3O_{14}$ für das gelbe Silbersalz deuten an, dass die freie Säure in weisses Silbersalz übergeht, indem 2 Aeq. Wasserstoff in ihr durch 2 Aeq. Silber ersetzt werden, und in gelbes Silbersalz, indem 3 Aeq. Wasserstoff in der freien Säure durch 3 Aeq. Silber ersetzt werden. Wenn man der Ansicht ist, in der freien Säure sei bereits Wasser als näherer Bestandtheil enthalten und der Uebergang der freien Säure in ein Salz beruhe auf der Ersetzung dieses Wassers durch ein Oxyd, so wäre die Formel der freien Mekonsäure zu schreiben $C_{14}HO_{11} + 3HO$, die des weissen Silbersalzes $C_{14}HO_{11} + HO, 2AgO$, die des

gelben Silbersalzes $C_{14}HO_{11} + 3AgO$; von 3 Aeq. durch Oxyd vertretbaren Wassers, die man nach dieser Betrachtungsweise in der freien Mekonsäure annähme, wären im weissen Silbersalze 2, im gelben Silbersalze alle 3 durch Silberoxyd vertreten.

Es kann vorkommen, dass in Verbindungen ein Bestandtheil durch mehrere Substanzen gebildet ist, welche chemisch ähnliche sind und in veränderlichem Verhältniss diesen einen Bestandtheil zusammensetzen. Wir werden später die Substanzen, welche sich als Bestandtheile von Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen vertreten können, noch genauer als **isomorphe Bestandtheile** besprechen. Hier genüge, dass solche Substanzen im Allgemeinen nach gleichem Aequivalentverhältniss der Elemente zusammengesetzt sind oder, wie man es nennt, analoge Aequivalentzusammensetzung haben; es vertreten sich z. B. nach veränderlichem Verhältniss Thonerde Al_2O_3 und Eisenoxyd Fe_2O_3, ferner Kalk CaO, Magnesia MgO, Eisenoxydul FeO und mehrere andere Basen, welche auf 1 Aeq. Metall 1 Aeq. Sauerstoff enthalten. Die Summe von mehreren solchen Substanzen verhält sich in Beziehung auf die Zusammensetzung nach Aequivalenten wie ein einziger Bestandtheil; die Summe der in Aequivalentgewichten ausgedrückten Mengen solcher Substanzen giebt die Menge des Bestandtheiles, welchen sie zusammen repräsentiren, in Aequivalenten ausgedrückt.

Mit dem Kalkspath, CaO, CO_2, haben z. B. nach Krystallform und vielen anderen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mehrere Mineralien, welche ausser Kohlensäure und Kalk noch verschiedene andere Oxyde enthalten. Für ein solches Mineral, den sogenannten Ankerit, wurde z. B. folgende procentische Zusammensetzung gefunden, welcher hier die Berechnung der Quotienten beigefügt ist, die sich durch Division der Aequivalentgewichte der Bestandtheile in die Procentgehalte an denselben ergeben:

	Procentgehalt.	Aequivalentgewicht.	Quotient.	
Kalk	28,4	28	1,014	} = 2,024
Magnesia . .	12,3	20	0,615	
Eisenoxydul .	12,3	36	0,342	
Manganoxydul	1,9	35,6	0,053	
Kohlensäure .	44,4	22	2,018	= 2,018
Summe	99,3			

Wenn auch hier die Quotienten für Kalk und Kohlensäure im Verhältniss 1 : 2 stehen, zeigen sich doch bei den Quotienten für die anderen Bestandtheile weder unter sich noch bei Vergleichung mit den zuerst erwähnten einfache Verhältnisse. Diese treten aber sogleich hervor, so wie man sämmtliche Basen als Einen Bestandtheil, die Basis des hier vorliegenden kohlensauren Salzes, ausmachend betrachtet. Die Summe

aller Quotienten für die Basen, 2,024, ist gleich dem Quotienten für die Kohlensäure, 2,018. Die Formel der Verbindung ist die eines kohlensauren Salzes mit gleichviel Aequivalentgewichten Säure und Basis. Wenn wir durch Me O allgemein eine Basis bezeichnen, welche auf 1 Aeq. Metall 1 Aeq. Sauerstoff enthält, so erhält der Ankerit die Formel MeO, CO_2, worin Me O durch Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul repräsentirt ist, deren Mengen zusammengenommen Ein Aequivalent Basis geben, welches mit Einem Aequivalent Kohlensäure vereinigt ist. Die Formel einer solchen Verbindung, worin mehrere ähnliche Substanzen zusammen Einen näheren Bestandtheil ausmachen, schreibt man auch oft so, dass man jene Substanzen untereinander setzt; z. B. die des eben besprochenen Minerals:

$$\left.\begin{matrix} CaO \\ MgO \\ FeO \\ MnO \end{matrix}\right\}, CO_2,$$

oder indem man die Metalle, welche hier zusammen wie sonst Ein Metall in einer Basis wirken, hintereinander in eine Klammer setzt:

$$(Ca, Mg, Fe, Mn)O, CO_2.$$

Im obigen Beispiel macht der Kalk fast genau die Hälfte des Aequivalents Basis aus, welches mit 1 Aeq. Kohlensäure vereinigt ist. Man kann dies andeuten durch die Formeln:

$$CaO, CO_2 + \left.\begin{matrix} MgO \\ FeO \\ MnO \end{matrix}\right\}, CO_2 \text{ oder } CaO, CO_2 + (Mg, Fe, Mn)O, CO_2,$$

welche die Zusammensetzung jenes Minerals so ausdrücken, als ob in ihm 1 Aeq. kohlensaurer Kalk mit 1 Aeq. eines kohlensauren Salzes vereinigt wäre, in welchem Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul nach veränderlichem Verhältniss zu 1 Aeq. Basis vereinigt sind.

In einer chemischen Verbindung können auch mehrere Bestandtheile durch verschiedene Substanzen repräsentirt sein, welche sich in veränderlichen Verhältnissen vertreten können und zusammen betrachtet werden müssen, damit die Zusammensetzung der Verbindung nach Aequivalentgewichten der Bestandtheile sich ergebe.

Als wesentlich dasselbe Mineral, Granat, waren z. B. Mineralien vom St. Gotthard und von Arendal erkannt, deren procentische Zusammensetzung indessen sehr verschieden gefunden wurde; die Aehnlichkeit der Eigenschaften findet ihre Erklärung in der gleichen Aequivalentconstitution, welche sich ergiebt, wenn man in diesen Mineralien die nach gleichem Aequivalentverhältniss der Elemente zusammengesetzten Substanzen — die Oxyde Me_2O_3 (Thonerde Al_2O_3 und Eisenoxyd Fe_2O_3), und sodann die Oxyde Me O (Kalk CaO, Eisenoxydul FeO, Manganoxydul MnO und Magnesia MgO) — als zusammen je Einen Bestandtheil bildend betrachtet. Die Rechnung ergiebt, wenn man durch Di-

vision der Aequivalentgewichte in die Procentgehalte die Quotienten sucht:

		Granat vom St. Gotthard.			Granat von Arendal.		
	Aeq.-Gew.	Procent-gehalt.	Quotient.		Procent-gehalt.	Quotient.	
Kieselsäure	45,3	37,82	0,835	= 0,835	42,45	0,937	= 0,937
Thonerde	51,4	19,70	0,383	= 0,457	22,47	0,437	= 0,437
Eisenoxyd	80	5,95	0,074		—	—	
Kalk	28	31,35	1,127	= 1,338	6,53	0,233	= 1,338
Eisenoxydul	36	—	—		9,29	0,258	
Manganoxydul	35,6	0,15	0,004		6,27	0,176	
Magnesia	20	4,15	0,207		13,43	0,671	
		99,12			100,44		

Man ersieht jetzt deutlich, dass von Oxyden MeO dreimal so viel nach Aequivalenten in den beiden Varietäten Granat enthalten ist, als von Oxyden Me_2O_3 (1,338 ist nahezu das 3fache von 0,457 und auch von 0,437); und weiter zeigt es sich, dass von der Kieselsäure nach Aequivalenten sehr nahe das 2fache hier vorhanden ist, als von Oxyden Me_2O_3 (bei Annahme dieses Aequivalentverhältnisses hätten sich im Granat vom St. Gotthard auf 0,835 Aeq. Kieselsäure 0,417 Aeq. Oxyde Me_2O_3 ergeben müssen, während 0,457 gefunden wurden; im Granat von Arendal hätten sich auf 0,937 Aeq. Kieselsäure 0,468 Aeq. Oxyd Me_2O_3 ergeben müssen, während 0,437 gefunden wurden). Das Resultat, dass im Granat auf 1 Aeq. Oxyd Me_2O_3 3 Aeq. Oxyd MeO und 2 Aeq. Kieselsäure enthalten sind, drückt man aus durch die empirische Formel Me_2O_3, 3 MeO, 2 SiO_3, die man, wenn man sich die Kieselsäure gleichmässig auf beiderlei Oxyde vertheilt denkt, auch schreiben kann:

$$Me_2O_3, SiO_3 + 3\,MeO, SiO_3.$$

Dass das Oxyd Me_2O_3 nach veränderlichen Verhältnissen von Thonerde und von Eisenoxyd repräsentirt wird, und das Oxyd MeO ebenso von Kalk, Eisenoxydul, Manganoxydul und Magnesia, kann man ausdrücken durch die Schreibart der Formel:

$$\left.\begin{matrix} Fe_2O_3 \\ Al_2O_3 \end{matrix}\right\}, SiO_3 + \left.\begin{matrix} CaO \\ FeO \\ MnO \\ MgO \end{matrix}\right\}, SiO_3.$$

Es versteht sich von selbst, dass, wenn man dem Silicium ein anderes Aequivalentgewicht und damit der Kieselsäure eine andere Formel und ein anderes Aequivalentgewicht beilegte (vergl. S. 635 f. und 644), als im Vorhergehenden geschehen ist, die Formel des Granats selbst eine andere würde.

Es ist hauptsächlich in der mineralogischen Chemie noch eine andere Rechnungsweise üblich, aus der procentischen Zusammensetzung die Aequivalentformel abzuleiten. Sie gründet sich darauf, dass die zu einer complicirteren Verbindung sich vereinigenden Bestandtheile sehr

häufig einen entfernteren Bestandtheil gemeinsam haben (viele Verbindungen z. B. enthalten sauerstoffhaltige Körper, viele Schwefelverbindungen im Mineralreich zwei Schwefelmetalle als nähere Bestandtheile), und dass die Gehalte an diesem entfernteren Bestandtheil (an Sauerstoff z. B. oder an Schwefel) dann in einem einfachen Verhältniss stehen und aus ihrem Verhältniss auf das der näheren Bestandtheile, nach Aequivalenten derselben, geschlossen werden kann. Wir wollen die Art dieser Berechnung für die zuletzt besprochenen Granate durchgehen.

Wenn die Formel eines näheren Bestandtheiles und die Aequivalentgewichte der in ihm enthaltenen Elemente bekannt sind, ist es leicht, den Gehalt des näheren Bestandtheiles an einem entfernteren zu berechnen. Ist SiO_3 die Formel der Kieselsäure, das Aequivalentgewicht $Si = 21,3$ und das Aequivalentgewicht $O = 8$, so enthalten 45,3 Gewichtstheile Kieselsäure 24 Sauerstoff, 37,82 Gewichtstheile Kieselsäure (der im Granat vom St. Gotthard gefundene Procentgehalt an Kieselsäure) mithin 20,04 Sauerstoff. In derselben Weise ist in der folgenden Zusammenstellung für alle Bestandtheile der Sauerstoffgehalt berechnet.

	Granat vom St. Gotthard.			Granat von Arendal.		
	Procent-gehalt.	Sauerstoff-gehalt.		Procent-gehalt.	Sauerstoff-gehalt.	
Kieselsäure	37,82	20,04	= 20,04	42,45	22,49	= 22,49
Thonerde	19,70	9,20	} = 10,98	22,47	10,49	} = 10,49
Eisenoxyd	5,95	1,78		—	—	
Kalk	31,35	8,96	} = 10,65	6,53	1,87	} = 10,71
Eisenoxydul	—	—		9,29	2,06	
Manganoxydul	0,15	0,03		6,27	1,41	
Magnesia	4,15	1,66		13,43	5,37	
	99,12			100,44		

Man sieht hier sogleich, dass die Oxyde Me_2O_3 zusammen so viel Sauerstoff enthalten, wie die Oxyde MeO zusammen, und dass der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure das Zweifache ist. Gleiche Mengen Sauerstoff zeigen aber für Oxyde von der Formel MeO 3 Aequivalente an, im Verhältniss zu 1 Aequivalent eines Oxyds Me_2O_3 (1 Aeq. Me_2O_3 enthält soviel Sauerstoff wie 3 Aeq. MeO), und die zweifache Menge Sauerstoff in der Kieselsäure als in den Oxyden Me_2O_3 zeigt an, dass auf je 1 Aeq. Me_2O_3 2 Aeq. SiO_3 vorhanden sind. So kommt man auch auf diese Weise zu der Formel Me_2O_3, $3\,MeO$, $2\,SiO_3$.

Wie einzelne physikalische Eigenschaften wesentlich dazu benutzt werden können, die Formel einer Verbindung zu bestätigen und ihr Aequivalentgewicht feststellen zu helfen, wird bei der Betrachtung der Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den einzelnen physikalischen Eigenschaften besprochen werden.

Die Anwendung der Aequivalentgewichte und der chemischen Formeln zu sogenannten stöchiometrischen Berechnungen ist nun eine sehr

einfache Sache. Solche Berechnungen können leicht überall da vorgenommen werden, wo der chemische Vorgang, auf welchen sie sich beziehen, ermittelt und durch chemische Formeln ausdrückbar ist. Ist das Schema eines chemischen Processes gegeben, so braucht man nur statt der in demselben stehenden Zeichen und Formeln die entsprechenden Gewichtsmengen zu setzen, um die Anhaltspunkte für die Ausführung stöchiometrischer Berechnungen zu haben.

Es gehört hierher die Bestimmung des Aequivalentgewichtes einer Substanz (sei diese eine einfache oder eine zusammengesetzte) durch die Analyse einer Verbindung derselben mit einem anderen Körper, dessen Aequivalentgewicht jedenfalls bekannt sein muss oder als Einheit der Aequivalentgewichte überhaupt angenommen wird. Es ist weiter nothwendig, dass man darüber bereits eine Vorstellung habe oder eine Annahme mache, in welchem Verhältnisse die Bestandtheile in der Verbindung nach Aequivalenten vereinigt sind. Alle Bestimmungen des Aequivalentgewichtes eines Körpers beruhen auf zwei wesentlich verschiedenen Grundlagen: der Analyse einer Verbindung desselben mit einem anderen Körper von bekanntem Aequivalentgewicht, und der Annahme für das Aequivalentverhältniss der Bestandtheile in dieser Verbindung. Wie schon S. 636 und 644 erwähnt wurde, kann in Beziehung auf jede dieser Grundlagen Unsicherheit herrschen; eine noch so weit getriebene Genauigkeit und Sicherheit hinsichtlich Einer der Grundlagen ersetzt nicht, was der anderen etwa daran noch fehlt. Hier haben wir nur zu betrachten, wie man die Aequivalentgewichte berechnet, wenn das Aequivalentverhältniss der Bestandtheile in den vorkommenden Verbindungen als bekannt angenommen werden kann, und zunächst eine Vorstellung zu geben, wie die Aequivalentgewichtszahlen einiger der wichtigsten Elemente ermittelt wurden.

Die Aequivalentgewichte von Sauerstoff und Kupfer gegen das des Wasserstoffs als Einheit wurden ermittelt durch die Bestimmung, wie viel metallisches Kupfer bei der Reduction von Kupferoxyd durch Wasserstoff zurückbleibt und wie viel Wasser hierbei gebildet wird. 100 Gewichtstheile Kupferoxyd hinterliessen bei solchen Bestimmungen 79,85 metallisches Kupfer und es bildeten sich 22,67 Wasser. 100 Kupferoxyd bestehen also aus 79,85 Kupfer und 20,15 Sauerstoff; 22,67 Wasser bestehen aus 20,15 (vom Kupferoxyd abgegebenem) Sauerstoff und 2,52 Wasserstoff. Betrachtet man das Wasser als der Formel HO, das Kupferoxyd als der Formel CuO entsprechend zusammengesetzt, so ist der Vorgang: CuO und H geben Cu und HO. Man findet durch die Proportionalrechnung:

$$H : O = 2{,}52 : 20{,}15 = 1 : ?$$

die Menge des im Wasser mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbundenen Sauerstoffs, d. i. das Aequivalentgewicht des letzteren, = 8; und dann mit Benutzung der letzteren Zahl durch die Rechnung:

$$O : Cu = 20{,}15 : 79{,}85 = 8 : ?$$

die Menge des im Kupferoxyd mit 8 Gewichtstheilen oder 1 Aeq. Sauerstoff verbundenen Kupfers, d. i. das Aequivalentgewicht des letzteren, = 31,7.

100 Gewichtstheile chlorsaures Kali hinterliessen bei der Zersetzung durch Erhitzen 60,88 Chlorkalium, verloren also dabei 39,12 Sauerstoff. Das chlorsaure Kali, KO, ClO_5, zerfällt beim Erhitzen zu KCl und $6\,O$. Das Aequivalentgewicht des Chlorkaliums bestimmt sich, da das Gewicht von $6\,O = 6 \,.\, 8 = 48$ bekannt ist, durch die Rechnung:

$$6\,O : KCl = 39{,}12 : 60{,}88 = 48 : ?$$

= 74,7. — 100 Gewichtstheile Chlorkalium fällen aus Silberlösung 192,24 Chlorsilber; da das Chlorkalium KCl, das Chlorsilber $AgCl$ ist, giebt 1 Aequivalent des ersteren 1 Aequivalent des letzteren, und das Aequivalentgewicht des Chlorsilbers berechnet sich:

$$KCl : AgCl = 100 : 192{,}24 = 74{,}7 : ?$$

zu 143,6. — Endlich wurde noch bestimmt, dass 100 Gewichtstheile Silber 132,84 Chlorsilber geben; da 1 Aeq. Silber, Ag, in 1 Aeq. Chlorsilber, $AgCl$, enthalten ist, bestimmt sich das Aequivalentgewicht des Silbers nach der Rechnung:

$$AgCl : Ag = 132{,}84 : 100 = 143{,}6 : ?$$

zu 108,1.

Es ist hiernach bestimmt das Aequivalentgewicht

des Chlorsilbers	$AgCl$	= 143,6
des Silbers	Ag	= 108,1
mithin das des Chlors . . .	Cl	= 35,5
und aus dem des Chlorkaliums	KCl	= 74,7
das des Kaliums	K	= 39,2

Experimental ist bestimmt, dass 100 Gewichtstheile reinen Kohlenstoffs 366,67 Kohlensäure bilden, also 266,67 Sauerstoff aufnehmen. Für die Formel der Kohlensäure CO_2 berechnet sich, da das Aequivalentgewicht $O = 8$ bekannt ist, nach dem Ansatz

$$2\,O : C = 266{,}67 : 100 = 16 : ?$$

das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs $C = 6$.

Das Aequivalentgewicht CO_2 ist dann = 22. Reiner kohlensaurer Kalk hinterlässt bei dem Glühen 56,0 Proc. Kalk, und 44,0 Proc. Kohlensäure entweichen somit. Die Formel des kohlensauren Kalks = CaO, CO_2 angenommen, berechnet sich das Aequivalentgewicht des Kalks:

$$CO_2 : CaO = 44{,}0 : 56{,}0 = 22 : ?$$

= 28, und von diesem Aequivalentgewichte für CaO das von $O = 8$ abgezogen, bleibt das von $Ca = 20$.

Es sei das Aequivalentgewicht des Baryums $Ba = 68{,}5$ und das des Chlors = 35,5 bereits genau bestimmt, das des Chroms noch zu finden. Chlorbaryum, $BaCl$ (mit dem Aequivalentgewicht 104,0), wird durch Einwirkung von chromsaurem Kali zu chromsaurem Baryt, BaO, CrO_3, und zwar geben 100 Gewichtstheile Chlorbaryum 122,3 chrom-

sauren Baryt. Das Aequivalentgewicht des chromsauren Baryts berechnet sich hiernach:

$$BaCl : BaO, CrO_3 = 100 : 122,3 = 104,0 : ?$$

zu 127,2, und wenn man von diesem Aequivalentgewichte für BaO, CrO_3 das von $Ba = 68,5$ und von $4\,O = 32$, zusammen 100,5 abzieht, bleibt $Cr = 26,7$ für das Aequivalentgewicht des Chroms.

Es ist wohl nicht nöthig, nach diesen und den schon in dem Vorhergehenden mitgetheilten Beispielen auf die Berechnung des Aequivalentgewichtes zusammengesetzter Körper noch weiter einzugehen.

Häufig ist zu berechnen, wieviel von einem Bestandtheile in einer Verbindung enthalten ist. Die Substitution der wirklichen Aequivalentgewichte an die Stelle ihrer Zeichen giebt den richtigen Ansatz. 1,3862 Grm. schwefelsauren Baryts enthalten wieviel Baryt, oder wieviel Schwefelsäure?

$$\begin{array}{ll} BaO, SO_3 & : BaO \\ 116,5 & : 76,5 = 1,3862 : ? \; (0,9103 \text{ Baryt}) \\ BaO, SO_3 & : SO_3 \\ 116,5 & : 40 = 1,3862 : ? \; (0,4759 \text{ Schwefelsäure}). \end{array}$$

0,7862 pyrophosphorsaure Magnesia, $2\,MgO, PO_5$, enthalten wieviel Magnesia?

$$\begin{array}{ll} 2\,MgO, PO_5 & : 2\,MgO \\ 111 & : 40 = 0,7862 : ? \; (0,2833 \text{ Magnesia}). \end{array}$$

Auf die Menge eines Bestandtheiles in einer Verbindung schliesst man oft aus der Quantität eines Zersetzungsproductes, das aus jenem Bestandtheile erhalten werden kann. Wieviel kohlensaures Eisenoxydul entspricht 0,385 Eisenoxyd?

$$\begin{array}{ll} Fe_2O_3 & : 2\,(FeO, CO_2) \\ 80 & : 116 = 0,385 : ? \; (0,558 \text{ kohlensaures Eisenoxydul}). \end{array}$$

Häufig wird in noch indirecterer Weise geschlossen. — Wieviel Stickstoff ist in einer gewissen Menge einer Substanz enthalten, wenn diese bei dem Glühen mit Natronkalk soviel Ammoniak entwickelt, dass damit eine Quantität Platinchlorid-Chlorammonium entsteht, welche bei dem Glühen 0,1742 Grm. Platin hinterlässt? — 1 Aeq. N giebt 1 Aeq. NH_3; 1 Aeq. NH_3 bildet 1 Aeq. $PtCl_2 + NH_4Cl$; 1 Aeq. dieses Doppelsalzes hinterlässt 1 Aeq. Pt. Mithin zeigt hier 1 Aeq. Platin geradezu 1 Aeq. Stickstoff an:

$$\begin{array}{l} Pt : N \\ 98,7 : 14 = 0,1742 : ? \; (0,0247 \text{ Grm. Stickstoff}). \end{array}$$

In ganz ähnlicher Weise gestalten sich die Rechnungen, wenn zu finden ist, wieviel von einer Verbindung aus einer gewissen Substanz erhalten werden kann. Wieviel Alkohol kann aus 20,5 Gewichtstheilen Rohrzucker höchstens erhalten werden, wenn bekannt ist, dass der Rohrzucker bei der Gährung sich nach vorheriger Aufnahme von Wasser entsprechend dem Schema:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{11}O_{11} \\ HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2\,C_4H_6O_2 \\ 4\,CO_2 \end{matrix}\right.$$

zersetzt?

$$C_{12}H_{11}O_{11} : 2\,C_4H_6O_2$$

$$171 : 92 = 20{,}5 : ? \text{ (11,0 Thle. Alkohol).}$$

1 Pfund gelbes Blutlaugensalz (krystallisirtes Ferrocyankalium, $K_2FeCy_3 + 3\,HO$) kann bei Zersetzung mit Chlor wieviel rothes Blutlaugensalz (Ferridcyankalium, $K_3Fe_2Cy_6$) geben ($Cy = C_2N$)? Die Zersetzung geht vor sich entsprechend dem Schema:

$$\left.\begin{matrix} 2\,(K_2FeCy_3 + 3\,HO) \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} K_3Fe_2Cy_6 \\ KCl \\ 6\,HO \end{matrix}\right.$$

und die Rechnung ist somit:

$$422{,}8 : 329{,}6 = 1 : ? \text{ (0,779 Pfund).}$$

Bei allen solchen stöchiometrischen Rechnungen ist das Verständniss des chemischen Vorganges das Wesentliche, und wenn er klar gefasst wird, ist die Berechnung selbst stets eine leichte Sache.

Die stöchiometrischen Rechnungen gehen natürlich zunächst nur auf Substanzen von einem bestimmten Aequivalentgewicht; auf Körper, welche Verbindungen in veränderlichen Verhältnissen sind, kann man sie nur mittelbar anwenden, doch auch so oft mit grossem Nutzen. — Wie gross ist z. B. die Menge Ammoniak, welche durch 20,2 Cubikcentimeter einer verdünnten Schwefelsäure neutralisirt wird, von welcher im Liter (1000 CC.) 14,85 Grm. wasserfreie Schwefelsäure enthalten sind? Hier enthält jedes Cubikcentimeter der verdünnten Säure 0,01485 Grm. wasserfreie Schwefelsäure, 20,2 CC. also 0,300 Grm., und nun kann man rechnen:

$$SO_3 : NH_3$$

$$40 : 17 = 0{,}300 : ? \text{ (0,1275 Grm. Ammoniak).}$$

1 Pfund Chlorammonium kann durch Zersetzung mit Kalk wieviel wässeriges Ammoniak von 0,959 specif. Gewicht bei 16° C., d. h. mit einem Gehalte an 10 Proc. wasserfreiem Ammoniak, geben? Es giebt an wasserfreiem Ammoniak:

$$NH_4Cl : NH_3$$

$$53{,}5 : 17 = 1 : ? \text{ (0,318 Pfund Ammoniak).}$$

10 Thle. wasserfreies Ammoniak geben 100 Thle. wässeriges Ammoniak von der obigen Stärke, 0,318 Pfd. also 3,18 Pfd.

Diese Beispiele werden genügen, um zu zeigen, wie auch für Verbindungen in veränderlichen Verhältnissen stöchiometrische Berechnungen mit Nutzen zu Grunde gelegt werden können und häufig angewendet werden müssen.

Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen. — Atomistische Theorie.

Die Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen hat die Chemiker nahezu 200 Jahre beschäftigt, ohne dass eine alle Thatsachen in befriedigender Weise umfassende Theorie jetzt vorhanden wäre. Wiederholt glaubte man in früherer Zeit, wo der Kreis der zu erklärenden Thatsachen noch ein beschränkterer war, zu einer solchen Theorie gelangt zu sein, aber spätere Erweiterungen des empirischen Wissens haben die Unzulänglichkeit dieser Theorien, die zur Zeit ihrer Aufstellung allerdings als befriedigende betrachtet werden konnten, nachgewiesen, ohne dass bessere und umfassendere Theorien damit an die Stelle der älteren gesetzt worden wären. Es giebt heutzutage keine Theorie, welche für alle Verwandtschaftserscheinungen eine genügende Erklärung gebe. Häufig aber findet man noch Bruchstücke älterer Theorien, welche im Ganzen sich doch nicht erhalten konnten, zur Erklärung einzelner Thatsachen angewendet. Es kann hier nur Aufgabe sein, die Ansichten über die Verwandtschaft kennen zu lehren, welchen jetzt noch von den Chemikern in der eben angegebenen Weise Beachtung geschenkt wird, und auf das Unsichere und Widersprechende aufmerksam zu machen, welches in ihnen liegt.

Seit dem 17ten Jahrhundert hat die Anschauungsweise Vertreter, und namentlich in den letzten 50 Jahren fast allgemeine Aufnahme gefunden, chemische Verbindung beruhe auf inniger Aneinanderlagerung der kleinsten Theilchen verschiedener Substanzen. Diese Theilchen seien so klein, dass sie durch mechanische Mittel nicht mehr einzeln wahrzunehmen seien. (Wie diese Betrachtungsweise später ausgebildet wurde, wird weiter unten bei der Besprechung der atomistischen Theorie erörtert werden.) Die Anziehung gleichartiger Theilchen oder gleichartiger Gruppen verschiedener kleinster Theilchen (d. i. der kleinsten Theilchen zusammengesetzter Körper) mache das aus, was gewöhnlich als Cohäsion bezeichnet wird. Die Anziehung ungleichartiger Theilchen oder ungleichartiger Gruppen von kleinsten Theilchen verschiedener

Körper sei das, was als chemische Verwandtschaftskraft bezeichnet wird. Es wurde discutirt, ob wohl diese Anziehung mit der allgemeinen Attraction identisch sei oder nicht, und ob die verschieden grosse Anziehung, welche zwischen verschiedenen kleinsten Theilchen stattfinde, nicht darauf beruhen könne, dass die Form derselben verschieden sei und bei einzelnen sich die Schwerpunkte bis auf geringere Distanz nähern können und dadurch stärkere Anziehung bewirkt werde, als bei anderen.

Allgemein wird nämlich anerkannt, dass verschiedene chemisch ähnliche Substanzen zu einer und derselben dritten Substanz eine verschieden grosse Verwandtschaft haben können. Dies ist in der That der einfachste Ausdruck zahlloser empirischer Wahrnehmungen, die ebensowohl bei Zersetzungen durch wägbare Substanzen (bei den Wahlverwandtschaftserscheinungen z. B., vgl. S. 591 f.), als durch unwägbare Agentien (die Wärme z. B.) gemacht werden. Wenn das Kali die Magnesia aus der Verbindung mit einer Säure verdrängt, wenn das Bleioxydhydrat schon gegen 150° C. wasserfrei wird, während das Kalkhydrat erst bei beginnender Glühhitze das in ihm enthaltene Wasser abgiebt, so ist der einfachste Ausdruck für diese Thatsachen, das Kali habe grössere Verwandtschaft zu der Säure als die Magnesia, der Kalk eine grössere Verwandtschaft zum Wasser als das Bleioxyd.

Die Grösse der Verwandtschaft lässt sich nicht absolut messen; man kann die Kraft, mit welcher sich die Mengen Quecksilber und Schwefel, die zusammen ein bestimmtes Gewicht Zinnober bilden, vereinigen und dann in der Verbindung zusammengehalten sind, nicht durch Vergleichung mit einer anderen Kraft bestimmen (etwa mit der Cohäsion einer Substanz auf einem Querschnitte von gewisser Grösse oder mit der Wirkung eines gewissen Gewichtes vergleichen). Man kann nur über die relative Grösse der Verwandtschaft Betrachtungen anstellen, und auch in dieser Richtung haben die Ansichten verschiedener Forscher zu sehr abweichenden Resultaten geführt.

Meistens schloss man auf die relative Grösse der Verwandtschaften einer und derselben Substanz zu mehreren anderen aus den Zersetzungserscheinungen. Die sogenannten Verwandtschaftstafeln, welchen früher grössere Wichtigkeit wie jetzt beigelegt wurde, geben dafür Beispiele. Solche Verwandtschaftstafeln sind z. B.

für Kalk:	für Schwefelsäure:
Kohlensäure	Thonerde
Salzsäure	Ammoniak
Schwefelsäure	Kalk
Oxalsäure	Kali
	Baryt

Jede Säure in der ersten Tafel wird aus ihrer Verbindung mit Kalk durch jede folgende ausgetrieben, und ebenso jede Basis in der zweiten Tafel aus ihrer Verbindung mit Schwefelsäure durch jede folgende. Man legte den verschiedenen Säuren in der Ordnung, wie sie

hier aufgeführt sind, zunehmend grössere Verwandtschaft zum Kalk bei. Da die Verwandtschaftsreihe dieser Säuren im Allgemeinen gegen die verschiedenen Basen eine verschiedene sein kann und für jede Base durch besondere Versuche festgestellt werden muss, und ganz dasselbe für die Verwandtschaftsreihen der Basen zu den Säuren gilt, so ist leicht ersichtlich, dass solche Verwandtschaftstafeln nur ein Ausdruck, nur eine Umschreibung der empirisch festgestellten Zersetzungserscheinungen sind, nicht aber eine Erklärung derselben geben.

Die Verwandtschaftsreihe kann ausserdem Abänderungen erleiden durch das Quantitätsverhältniss der in Berührung kommenden Körper, durch die Art und die Menge des angewendeten Lösungsmittels, durch die Temperatur. In früherer Zeit wurde nur der letztere Umstand beachtet, und man glaubte, nur die Einwirkung bei hohen Temperaturen (ohne Anwendung von Lösungsmitteln, auf sogenanntem trockenen Wege) und die bei niedriger Temperatur (mit Anwendung von Lösungsmitteln, auf sogenanntem nassen Wege) seien zu unterscheiden; für diese zwei verschiedenen Umstände könne die Ordnung in der Verwandtschaftsreihe verschiedener Säuren z. B. zu derselben Basis eine andere sein, aber bei derselben Temperatur sei es etwas ganz Constantes, welche von zwei Säuren die grössere Verwandtschaft zu einer gewissen Basis habe.

Es war namentlich Bergman, welcher um 1780 die Verwandtschaftslehre, wie sie sich durch die Forschungen früher lebender Chemiker und durch seine eigenen gestaltet hatte, in bestimmteren Sätzen formulirte; seine Auffassung ist diejenige, welcher jetzt noch meistens zugestimmt wird, oder wenigstens ist die jetzt am häufigsten noch gebrauchte Ausdrucksweise für Verwandtschaftserscheinungen im Wesentlichen die von ihm befolgte. Als die wichtigsten Punkte seiner Betrachtungsweise mögen folgende genannt werden. — Die Grösse der Verwandtschaft zweier Substanzen zueinander ist unter denselben Umständen (wenn die Einwirkung z. B. auf nassem Wege stattfindet) constant; sie wird namentlich nicht bedingt durch das Mengenverhältniss der aufeinander einwirkenden Körper. Hat z. B. Schwefelsäure zum Kali eine grössere Verwandtschaft als Essigsäure, so ist Kali, in wässeriger Lösung mit einer zur Bildung von neutralem Salze hinlänglichen Menge Schwefelsäure und mit Essigsäure in Berührung, nur mit der Schwefelsäure und nicht mit der Essigsäure in Verbindung; eine Vergrösserung der Menge der Essigsäure erhöht die Verwandtschaft derselben zu dem Kali oder ihre Wirkung auf dasselbe nicht, macht die Essigsäure nicht fähig, dem schwefelsauren Kali etwas von der Basis zu entziehen. Die relative Verwandtschaftsgrösse wird durch die Zersetzungserscheinungen empirisch bestimmt. Aus dem, was damals über die Zusammensetzung der neutralen Salze (oft sehr ungenau) bekannt war, folgerte Bergman, es bestehe ein Zusammenhang zwischen der Grösse der Verwandtschaft zwischen Säuren und Basen und ihrem Verbindungsverhältniss zu neutralen Salzen; eine Säure habe zu derjenigen unter mehreren Basen die

grössere Verwandtschaft, von welcher sie die grössere Menge bei Bildung eines neutralen Salzes aufnehmen könne, und ebenso habe eine Base zu derjenigen unter mehreren Säuren die grössere Verwandtschaft, von welcher sie die grössere Menge neutralisire. Dieser Satz, dessen wir hier nur als eines der Streitpunkte für entgegengesetzte Ansichten erwähnen, hat sich nicht bestätigt; zur Verdeutlichung von Bergman's Ansicht führen wir an, dass sich z. B. 40 Gewichtstheile wasserfreier Schwefelsäure mit 31 Natron, mit 47,2 Kali und mit 76,5 Baryt zu neutralen Salzen vereinigt, und dass die Verwandtschaft hier allerdings bei der Base als die grössere erscheint, von welcher die grössere Menge aufgenommen wird.

Gegen diese Ansichten wurden im Anfange dieses Jahrhunderts Einwendungen erhoben von Berthollet, und eine andere Theorie der Verwandtschaftserscheinungen aufgestellt, auf welche jetzt auch noch häufig bei der Erklärung chemischer Vorgänge Bezug genommen wird.

Nach Berthollet wirkt bei der Bildung von Verbindungen und der Zersetzung derselben allerdings die Anziehung der kleinsten Theilchen der verschiedenen Körper, die Verwandtschaft, und es kann diese zwischen den kleinsten Theilchen verschiedener Substanzen eine verschieden grosse sein. Aber grossen Einfluss haben auch die physikalischen Eigenschaften der in Wechselwirkung kommenden oder sich bildenden Substanzen, namentlich die Anziehung der kleinsten Theilchen derselben Substanz (diese bezeichnet er als Cohäsion und betrachtet sie, als ob sie nach der Schwerlöslichkeit bemessen werden können) und das Bestreben der kleinsten Theilchen einer Substanz, einen möglichst grossen Raum zu erfüllen, d. i. Gas- oder Dampfzustand anzunehmen (letzteres Bestreben bezeichnet Berthollet als Elasticität). Die Verwandtschaft allein könne nur Verbindungen hervorbringen oder theilweise Zersetzungen; vollständige Zersetzung beruhe stets auf der Mitwirkung der Cohäsion oder der Elasticität einer der sich bildenden oder freiwerdenden Substanzen, und diese Eigenschaften wirken nach ihm sogar wesentlich mit bei der Bildung von Verbindungen, z. B. was das Mengenverhältniss der Bestandtheile in denselben betrifft. Cohäsion und Elasticität eines Körpers wirken im Allgemeinen dahin, dass derselbe sich der unmittelbaren Berührung mit anderen Substanzen und damit der chemischen Einwirkung auf dieselben entziehe.

Berthollet vertheidigte ferner die Ansicht, durch die Vermehrung der Menge einer Substanz könne allerdings die chemische Wirkung derselben auf eine andere gesteigert werden; eine grössere Menge einer Substanz mit geringerer Verwandtschaft zu einem gewissen Körper könne denselben Effect oder einen noch grösseren ausüben, wie eine kleinere Menge einer anderen Substanz mit grösserer Verwandtschaft zu diesem Körper. Die chemische Wirkung einer Substanz sei stets proportional dem Producte aus ihrer Masse und ihrer Verwandtschaft zu

dem Körper, auf welchen sie zu wirken hat; dieses Product nennt Berthollet die chemische Masse einer Substanz.

In solchen Fällen, wo ein einfacher Körper auf einen zusammengesetzteren einwirkt (den oben S. 591 als Zersetzungen nach einfacher Wahlverwandtschaft bezeichneten Fällen), tritt nach Berthollet niemals durch die Wirkung nur der Verwandtschaft vollständige Zersetzung ein. Wirkt in wässeriger Lösung Schwefelsäure auf essigsaures Kali ein, so erfolgt nicht sofort vollständige Ausscheidung der Essigsäure und vollständige Vereinigung alles vorhandenen Kalis mit der in hinlänglicher Menge zugesetzten Schwefelsäure (wie es nach Bergman's Ansichten der Fall sein soll), sondern zunächst theilt sich das Kali unter die beiden Säuren, im Verhältniss der chemischen Massen derselben. Wirken gleichzeitig A Gewichtstheile Schwefelsäure und B Gewichtstheile Essigsäure auf Kali ein, und stehen die Verwandtschaften der Schwefelsäure und der Essigsäure zu dem Kali in dem Verhältniss α zu β, so stehen die Mengen Kali, die mit der Schwefelsäure und mit der Essigsäure in Verbindung sind, im Verhältniss der chemischen Massen der beiden Säuren, d. i. im Verhältniss $A.\alpha$ zu $B.\beta$ (von der ganzen Menge Kali tritt ein durch $\frac{A.\alpha}{A.\alpha + B.\beta}$ ausgedrückter Bruchtheil mit der Schwefelsäure in Verbindung, während ein durch $\frac{B.\beta}{A.\alpha + B.\beta}$ ausgedrückter Bruchtheil mit der Essigsäure verbunden bleibt). Scheidet sich Nichts im unlöslichen oder im gasförmigen Zustande aus, so herrscht jetzt chemisches Gleichgewicht; die Flüssigkeit enthält neben neutralem schwefelsauren Kali freie Schwefelsäure, neben neutralem essigsauren Kali freie Essigsäure. Scheidet sich aber z. B. bei niedriger Temperatur neutrales schwefelsaures Kali aus, so besteht zwischen den drei übrigbleibenden Substanzen nicht mehr Gleichgewicht, sondern die freie Schwefelsäure wird dem noch vorhandenen essigsauren Kali eine neue Menge Kali, im Verhältniss ihrer chemischen Masse zu der der vorhandenen Essigsäure, entziehen, und wenn auch diese Menge Kali in Form schwerlöslichen neutralen schwefelsauren Kalis sich ausscheidet und der chemischen Action entzogen wird, wiederholt sich der eben beschriebene Vorgang und die Zersetzung des essigsauren Kalis wird vervollständigt. Oder wenn bei Erwärmen freie Essigsäure sich verflüchtigt, wirken unter den noch vorhandenen Substanzen (freie Schwefelsäure, schwefelsaures Kali, essigsaures Kali) die freie Schwefelsäure und das essigsaure Kali wiederum aufeinander ein, und in diesem Falle kann allmälig durch die Verflüchtigung (die Elasticität) der Essigsäure die Zersetzung des essigsauren Kalis durch Schwefelsäure ebenso vervollständigt werden, wie bei der ersten Betrachtung es durch die Schwerlöslichkeit (Cohäsion) des schwefelsauren Kalis möglich war. — Bei Einwirkung zweier Stoffe auf einen dritten, zu welchem beide Verwandtschaft haben, tritt nach Berthollet immer zunächst Theilung des letzteren unter die beiden ersteren,

im Verhältniss ihrer chemischen Massen, ein, und vollständige Zersetzung ist nur durch Mitwirkung von Cohäsion oder Elasticität möglich Dass der Baryt das schwefelsaure Kali vollständig zerlegt, beruht auf der grossen Cohäsion des entstehenden schwefelsauren Baryts, welcher deshalb in dem Maasse, als er sich bildet, sich ausscheidet und der chemischen Action entzieht; dass die Schwefelsäure aus kohlensaurem Kali die Kohlensäure vollständig austreibt, beruht auf der Elasticität der Kohlensäure, welche in dem Maasse, wie sie frei wird, entweicht und sich wiederum der chemischen Action entzieht. Bei allen diesen Erscheinungen. bei allen solchen vollständigen Zersetzungen, wo Bergman nur Wirkungen der ungleich grossen Verwandtschaften sah, wirken nach Berthollet die physikalischen Eigenschaften, Cohäsion oder Elasticität, wesentlich mit. Temperaturveränderung kann Zersetzungen, die in wässeriger Lösung nur theilweise vor sich gehen, zu vollständigeren werden lassen, indem sie die Cohäsion oder die Elasticität eines der Körper erhöht (bei Temperaturerniedrigung kann einer der Körper, die bei der Zersetzung auftreten, schwer löslich, bei Temperaturerhöhung hingegen flüchtig werden).

Ganz ähnlich deutete Berthollet die Zersetzungen nach doppelter Wahlverwandtschaft. Während nach Bergman's Lehre hier auch die Zersetzungen sofort vollständig vor sich gehen und nur durch die verschiedenen Verwandtschaftsgrössen bewirkt werden, ist nach Berthollet auch hier die Zersetzung, wenn sich Nichts ausscheidet, nur eine theilweise, und wenn sie eine vollständige ist, hat daran die Cohäsion oder die Elasticität eines der Zersetzungsproducte oder Zersetzungseducte entscheidenden Antheil. Wird in wässeriger Lösung schwefelsaures Natron und salpetersaures Kali gemischt und es scheidet sich Nichts ab, so ist jede Säure mit jeder Base vereinigt; die Flüssigkeit enthält schwefelsaures und salpetersaures Kali, schwefelsaures und salpetersaures Natron. — Werden schwefelsaures Natron und salpetersaurer Baryt in wässeriger Lösung gemischt, so bilden sich auch zunächst die vier Salze: schwefelsaurer Baryt, schwefelsaures Natron, salpetersaurer Baryt, salpetersaures Natron. Aber der schwefelsaure Baryt scheidet sich sofort ab; die drei übrigen wirken alsdann wiederum aufeinander ein, unter Bildung einer neuen Menge schwefelsauren Baryts, die sich abermals abscheidet, und so kann hier der Vorgang sich wiederholen, bis aller salpetersaure Baryt zersetzt, aller Baryt als schwefelsaurer abgeschieden ist; aber diese vollständige Zersetzung beruht nicht allein auf den ungleichen Grössen der Verwandtschaft des Baryts und des Natrons zu der Schwefelsäure und etwa auch zur Salpetersäure, sondern wesentlich auf der Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts.

Krystallisiren ist unlöslich werden von etwas, was vorher gelöst war; das Auskrystallisiren eines Salzes aus einer Flüssigkeit, welche vorher mehrere Salze gelöst enthielt, bringt ganz gleiche Wirkung hervor, wie die in dem eben betrachteten Beispiel durch die Ausscheidung

von schwefelsaurem Baryt hervorgebrachte, nämlich neue Einwirkung der noch gelöst bleibenden Salze. Daraus erklärt sich, dass aus einer Flüssigkeit, welche mehrere Säuren und Basen in Lösung enthält, bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Salze auskrystallisiren können, so dass bei einer Temperatur dieselbe Basis sich zuletzt vorzugsweise mit der einen, bei einer anderen Temperatur sich vorzugsweise mit der anderen Säure vereinigt. In einer wässerigen Lösung, welche Schwefelsäure, Salzsäure, Natron und Magnesia enthält, finden sich nach Berthollet, so lange sich Nichts ausscheidet, vier Salze vor: das aus Salzsäure und Natron entstehende Chlornatrium; schwefelsaures Natron, welches mit Wasser nach festem Verhältniss verbunden als s. g. Glaubersalz in der Auflösung enthalten ist; das aus Salzsäure und Magnesia entstehende Chlormagnesium, welches mit Wasser nach festem Verhältniss verbunden als s. g. gewässertes Chlormagnesium in Lösung ist; und endlich schwefelsaure Magnesia, die mit Wasser nach festem Verhältniss verbunden als s. g. Bittersalz in Lösung ist. Das Verhältniss der Löslichkeiten dieser Substanzen in Wasser ist bei verschiedenen Temperaturen ein sehr verschiedenes. 100 Wasser lösen

	bei 0° C.	bei 20° C.
Chlornatrium	36	36
Glaubersalz	12	59
Bittersalz	72	135
Gewässertes Chlormagnesium:	über 130	über 180

Sehen wir davon ab, dass die Löslichkeit eines Salzes in Wasser durch die Anwesenheit eines anderen Salzes etwas abgeändert werden kann (vgl. S. 607 f.), so begreift es sich nun leicht, weshalb aus einer solchen Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen ganz verschiedene Salze krystallisiren, weshalb bei und unter 0° C. schwefelsaure Magnesia und Chlornatrium sich zu schwefelsaurem Natron und Chlormagnesium zersetzen, während umgekehrt bei 20° C. schwefelsaures Natron und Chlormagnesium sich zu schwefelsaurer Magnesia und Chlornatrium zersetzen. Ist die Flüssigkeit, welche (nach Berthollet's Ansicht) die oben genannten vier Substanzen enthält, so concentrirt, dass sie bei 20° C. etwas ausscheidet, so muss dies das für diese Temperatur schwerlöslichste Salz, Chlornatrium, sein; das chemische Gleichgewicht in der Flüssigkeit ist damit gestört, eine neue Zersetzung unter Bildung von Chlornatrium erfolgt, und bei weiterem Verdunsten von Flüssigkeit bleiben zuletzt nur Krystalle von Chlornatrium und von Bittersalz zurück. Beginnt aber die Ausscheidung erst bei oder unter 0° C., so scheidet sich das für diese Temperatur schwerlöslichste Salz, das Glaubersalz, aus, und zwischen den noch in Lösung bleibenden Salzen tritt wiederum Zersetzung unter Bildung von schwefelsaurem Natron ein, das sich abermals als Glaubersalz ausscheidet, und diese Vorgänge wiederholen sich, bis fast alles schwefelsaure Natron als Glaubersalz auskrystallisirt ist und die überstehende Flüssigkeit fast nur noch Chlormagnesium enthält. Es ist der

Wechsel in der Schwerlöslichkeit, der sogenannten Cohäsion, welcher hier je nach der Temperatur so verschiedenartige Producte aus denselben Säuren und Basen sich bilden lässt.

Für jede vollständige Zersetzung wirkt Cohäsion oder Elasticität mit; je nach der Temperatur kann es der eine oder der andere dieser bedingenden Umstände sein, welcher das Endresultat entscheidet. Sind Salpetersäure, Kohlensäure, Kalk und Ammoniak in Berührung, so bilden sich nach Berthollet stets zuerst die vier möglichen Salze: kohlensaurer Kalk, salpetersaurer Kalk, salpetersaures Ammoniak, kohlensaures Ammoniak. Bei niedriger Temperatur und Anwendung von Wasser als Lösungsmittel scheidet sich aber der kohlensaure Kalk sofort ab, und die drei übrigen Salze wirken aufs Neue untereinander ein, bis, da der neu entstehende kohlensaure Kalk stets durch Ausscheidung im unlöslichen Zustande sich der chemischen Action entzieht, aller Kalk als kohlensaurer ausgefällt ist und die Flüssigkeit nur noch salpetersaures Ammoniak enthält. Umgekehrt, wenn die Einwirkung bei höherer Temperatur vor sich geht, entweicht das kohlensaure Ammoniak, und in dem Maasse, als dieses sich verflüchtigt, wirken die drei anderen Salze unter Bildung neuer Mengen von kohlensaurem Ammoniak aufeinander ein, bis nur noch salpetersaurer Kalk im Rückstand ist. So erklärt sich das sonderbare Resultat, ein Fall der sogenannten reciproken Verwandtschaft (vgl. S. 595), dass salpetersaurer Kalk und kohlensaures Ammoniak sich in kalter Lösung zu kohlensaurem Kalk und salpetersaurem Ammoniak zersetzen, während diese Zersetzungsproducte gemengt über 100° C. erwärmt sich wiederum zersetzen und die ursprünglichen Salze, salpetersauren Kalk und kohlensaures Ammoniak, regeneriren.

Im Gegensatze zu Bergman's Ansicht, dass die chemische Wirkung einer Substanz, was die Zersetzung einer Verbindung betreffe, nur auf der Grösse ihrer Verwandtschaft zu einem Bestandtheil der Verbindung und nicht auf ihrer Menge beruhe, lehrte Berthollet, dass bezüglich der chemischen Wirkung einer Substanz das, was ihr an Grösse der Verwandtschaft zu einer anderen abgehe, durch Vermehrung ihrer Menge ersetzt werden könne, da ja die zersetzende Wirkung auf der chemischen Masse, dem Product aus der Verwandtschaftsgrösse und der Quantität, beruhe. Eine schwächere Säure könne einer stärkeren bemerkbare Mengen einer Basis entziehen, wenn man nur die Menge der ersteren im Vergleich zu der der letzteren hinlänglich gross nehme.

Bezüglich der Grösse der Verwandtschaft selbst kam Berthollet zu ganz anderen Schlussfolgerungen, als Bergman (vgl. S. 664 f.). Während Letzterer der Ansicht gewesen war, eine Säure habe zu derjenigen unter mehreren Basen die grössere Affinität, von welcher sie die grössere Menge bei Bildung einer neutralen Verbindung aufnehme, folgerte Berthollet aus seinem Begriff der chemischen Masse, gerade das Umgekehrte habe statt. Die verschiedenen Mengen von Basen, welche dieselbe Menge einer Säure neutralisiren, üben denselben chemischen

Effect aus, wirken mit gleicher chemischer Masse. Diese chemische Masse sei allgemein ausgedrückt durch $A.\alpha$, wo A die Menge der Basis, α die Verwandtschaft derselben zu der Säure bezeichnet; je kleiner A ist, desto grösser muss α sein, wenn das Product $A.\alpha$, bei gleichem chemischen Effect, immer gleich gross ist. Berthollet legte der Magnesia eine grössere Verwandtschaft zu den Säuren bei, als dem Kali, und wenn letzteres doch die Magnesia aus ihren Salzen ausscheidet, so sei der Grund in der Schwerlöslichkeit der Magnesia zu suchen.

Endlich stellte Berthollet noch Ansichten auf über die quantitative Zusammensetzung chemischer Verbindungen, deren hier nur kurz zu erwähnen ist, da von ihnen sich in der neueren Auffassung der theoretischen Chemie fast Nichts erhalten hat. Constante Zusammensetzungsverhältnisse nahm er nur selten an; sie finden sich nach ihm bei den neutralen Verbindungen von Säuren und Basen, oder wo die physikalischen Eigenschaften (Cohäsion und Elasticität) einer Verbindung von denen der Bestandtheile ganz abweichend sind (so beim Wasser). Allmälig sich ändernde Zusammensetzungsverhältnisse bei Fortdauer des Gleichartigseins nahm er in vielen Fällen an, wo jetzt die Existenz sprungweise sich ändernder Zusammensetzungsverhältnisse ausser Zweifel gesetzt ist. Um die Elasticität einer gewissen Menge Sauerstoff zu überwinden, bedürfe es der Einwirkung eines gewissen Gewichts Eisens als eines Minimums; um die Cohäsion einer gewissen Menge Eisen aufzuheben, bedürfe es der Einwirkung einer gewissen Menge Sauerstoffs als eines Minimums; zwischen diesen Grenzverhältnissen können sich nach Berthollet Eisen und Sauerstoff in jedem Verhältniss zu einer gleichartigen Substanz vereinigen.

Die Chemie hat seit der Aufstellung der Berthollet'schen Lehre viele Thatsachen kennen gelernt oder bestätigt, welche mit einzelnen der in dem Vorstehenden dargelegten Ansichten in Einklang stehen, viele aber auch, welche denselben unbedingt widersprechen.

Was Berthollet Cohäsion nennt und als gleichbedeutend mit Schwerlöslichkeit betrachtete, übt gewiss in vielen Fällen einen entscheidenden Einfluss auf die Verbindungs- und Zersetzungsresultate aus. Bewährt hat sich im Allgemeinen der Satz, dass sich zwei in Wasser gelöste Salze jedesmal dann nach doppelter Wahlverwandtschaft zersetzen, wenn das eine der neuen Salze bei der gerade stattfindenden Temperatur weniger löslich ist, als jedes der beiden ursprünglich angewendeten; niemals zersetzt sich ein unlösliches Salz mit einem löslichen zu zwei löslichen. Aber die Schwerlöslichkeit eines Körpers beruht nicht allein auf dem, was eigentlich als Cohäsion zu bezeichnen ist, sondern auch auf der Verwandtschaft zu der vorhandenen Flüssigkeit. Es ist nicht einzusehen, wie die Kraft, mit welcher die gleichartigen Theilchen eines Körpers zusammenhängen, an sich verschieden sein könne je nach der Natur der umgebenden Flüssigkeit, und doch müsste nach Berthollet's Ansicht einem und demselben in Wasser leichtlöslichen, in

Alkohol unlöslichen Salz einmal eine geringere, das andere Mal eine grössere Cohäsion beigelegt werden. Dass die Cohäsion im eigentlichen Sinne des Worts auf die Menge, in welcher sich ein Körper mit einem anderen verbindet, einen so entscheidenden Einfluss ausübe, als es Berthollet annahm, wird ausserdem durch die S. 608 angeführten Erfahrungen bestritten, nach welchen bei dem Uebergang eines Körpers aus dem festen in den flüssigen Zustand (also bei plötzlicher Aenderung seiner Cohäsion in erheblichem Grade) doch die Löslichkeit keineswegs eine plötzliche Zunahme zeigt.

Berthollet's Ansicht, dass eine vollständige, unter Mitwirkung der sogenannten Cohäsion oder Elasticität hervorgebrachte Zersetzung durch Wahlverwandtschaft das Resultat einer grossen Zahl successiver Vorgänge sei (die sich allerdings möglicherweise in einen kleinen Zeitraum zusammendrängen können) und nicht auf der plötzlichen Verdrängung eines Bestandtheils durch einen anderen beruhe, scheint eine Stütze darin zu finden, dass in der That oft für die Vollendung einer solchen Zersetzung eine längere Zeit nothwendig ist. Nach Zusatz von Weinsäure zu salpetersaurem Kali in wässeriger Lösung scheidet sich erst nach längerer Zeit die ganze Menge des entstehenden sauren weinsauren Kalis ab; auf Zusatz von Schwefelsäure zu der verdünnten Lösung von Kalksalzen ist ebenso die Ausscheidung von schwefelsaurem Kalk nicht eine plötzliche, sondern eine allmälige, successive.

Mit dieser Ansicht Berthollet's steht in innigster Verbindung die, dass die chemische Wirkung einer Substanz auf eine andere, ausser auf der Grösse der Verwandtschaft zu derselben, auch auf der Menge beruhe, und dass eine Substanz mit kleinerer Verwandtschaft zu einem gewissen Körper diesen von einer anderen, mit grösserer Verwandtschaft zu ihm begabten doch trennen könne, wenn die erstere in überwiegend grosser Menge angewendet werde.

Es ist gewiss, dass ein Ueberschuss eines Zersetzungsmittels oft Wirkungen hervorbringt, welche bei Anwendung einer kleineren Menge desselben gar nicht wahrnehmbar werden, und dass in einzelnen Fällen je nach dem Mengenverhältniss der in Berührung kommenden Substanzen ganz entgegengesetzte Resultate eintreten können (vgl. S. 594). Aber nach dieser Ansicht sollte auch, wenn Nichts sich unlöslich oder flüchtig abscheidet, eine Säure das Salz einer anderen Säure niemals vollständig zersetzen können, und die schwächste Säure müsste, im Verhältniss ihrer chemischen Masse, dem neutralen Salz einer stärkeren Säure etwas Basis entziehen und etwas von der letzteren Säure frei werden lassen. Oxalsaures Bleioxyd wird indess bei dem Digeriren mit Wasser und so viel Schwefelsäure, als von der vorhandenen Menge Bleioxyd zur Bildung von neutralem Salz aufgenommen werden kann, vollständig zu schwefelsaurem Bleioxyd und freier Oxalsäure; das Bleioxyd theilt sich nicht unter die beiden Säuren im Verhältniss ihrer chemischen Massen, obgleich die beiden möglichen Salze gleiche Unlöslichkeit in Wasser be-

sitzen und von den beiden Säuren sich bei der Versuchstemperatur Nichts ausscheidet oder verflüchtigt. Selbst in Fällen, wo Alles gelöst bleibt, lässt sich manchmal deutlich ersehen, dass das Berthollet'sche Princip der Wirkung der Körper nach ihren chemischen Massen mindestens nicht allgemein richtig ist; in einer Lösung von schwefelsaurem Kali wird durch Zusatz noch so grosser Mengen von Borsäurelösung keine Spur Schwefelsäure frei, was an der hellrothen Färbung von Lackmustinctur durch die Flüssigkeit erkennbar wäre, während die Lackmustinctur durch eine Flüssigkeit dunkler roth gefärbt wird, welche nur freie Borsäure enthält und mit dieser bei gewöhnlicher Temperatur sogar gesättigt ist.

Ob nach der Mischung der Lösungen zweier Salze mit verschiedenen Säuren und Basen, wenn sich Nichts ausscheidet, Berthollet's Ansichten gemäss immer vier Salze in Lösung sind, und in welchem Verhältniss, lässt sich bis jetzt kaum empirisch ermitteln; es fehlen meistens die Anhaltspunkte zur Beurtheilung, wie in einer Flüssigkeit die Säuren und Basen zu näheren Bestandtheilen der Lösung aneinander gebunden sind. Als solche Anhaltspunkte hat man Löslichkeitsverhältnisse und Färbung benutzen wollen, aber die Resultate sind sehr unsicher. Wenn eine gesättigte Lösung von chlorsaurem Kali nach dem Zusatz von Chlornatrium neue Mengen des ersteren lösen kann, so folgt hieraus noch nicht unbedingt, dass bei Einwirkung von chlorsaurem Kali und Chlornatrium in wässeriger Lösung Zersetzung zu chlorsaurem Natron und Chlorkalium vor sich gehe (denn auch Wasser, das mit salpetersaurem Bleioxyd gesättigt ist, löst nach Zusatz von salpetersaurem Kali neue Mengen des ersteren Salzes, und hier ist doch an keine Zersetzung zu denken; die Löslichkeit kann überhaupt durch Zusatz anderer Substanzen zum Lösungsmittel abgeändert werden; vergl. S. 607 f.). Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd durch Zusatz einer Lösung von essigsaurem Natron geröthet wird, so ersehen wir hieraus allerdings, dass sich essigsaures Eisenoxyd bildet, aber nicht, ob die gegenseitige Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft sofort vollständig vor sich gehe oder ob in der Flüssigkeit die vier Salze: schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Natron, essigsaures Eisenoxyd und essigsaures Natron, enthalten seien, und in welchem Verhältniss.

Berthollet's Ansicht über die Grösse der Verwandtschaft (S. 669 f.) ist eben so schwierig zu beweisen wie zu widerlegen. Wenn er bei der Erklärung der Zersetzungserscheinungen nicht nur die Verwandtschaftsgrössen als das Bedingende betrachtet, sondern auch die sogenannte Cohäsion und Elasticität der auftretenden Körper, so ist diese Auffassung allerdings in vielen Fällen mit dem, was die Beobachtung ergiebt, ganz in Uebereinstimmung. Salzsäure treibt aus kohlensaurem Kalk nach Berthollet's Ansicht weniger wegen grosser Verwandtschaft des Kalkes zur Salzsäure die Kohlensäure aus, als wegen der Elasticität, der Verflüchtigung der letzteren; und wenn man den Ver-

such in geschlossenem Raume macht und hier doch die Zersetzung unter einem solchen Druck erfolgt, dass die Kohlensäure (welche sich dann nicht verflüchtigen kann) sich zu tropfbarer verdichtet und eine Schicht über der übrigen Flüssigkeit bildet — so kann man im Einklang mit Berthollet's Lehre sagen, dass hier die Zersetzung deshalb möglich sei, weil auch hier die Kohlensäure sich (als unlösliche Flüssigkeit) stets ausscheide und der chemischen Action entziehe. Wenn Essigsäure aus wässerigem kohlensauren Kali die Kohlensäure austreibt, so wirkt nach Berthollet's Lehre auch hier nicht eine grössere Verwandtschaft der Essigsäure zum Kali, sondern die stete Verflüchtigung der freiwerdenden Kohlensäure; wenn rückwärts Kohlensäure beim Einleiten in weingeistige Lösung von essigsaurem Kali dieses zersetzt und kohlensaures Kali fällt, so wirkt nach Berthollet's Lehre nicht etwa grössere Verwandtschaft der Kohlensäure zum Kali, sondern der Umstand, dass das kohlensaure Kali in dem Maasse, als es entsteht, sich ausscheidet, da es in der weingeistigen Flüssigkeit unlöslich ist. Mit dieser Erklärungsweise stimmt indess nicht überein, dass z. B. essigsaurer Kalk, in Wasser gelöst, durch eingeleitete Kohlensäure nicht zersetzt wird, obgleich der kohlensaure Kalk hier auch in dem Maasse, als er entstände, sich abscheiden könnte, da er in Wasser unlöslich ist. — Berthollet's Ansicht, dass die Verwandtschaft einer Säure zu derjenigen unter mehreren Basen die grössere sei, wovon die kleinere Menge hinreicht, eine gewisse Quantität jener Säure zu neutralisiren, führt zu der Folgerung, dass das Kali zu der Schwefelsäure grössere Verwandtschaft habe, als der Baryt, und der Umstand, dass doch der Baryt das Kali aus der Verbindung mit Schwefelsäure verdrängt, wird aus der Schwerlöslichkeit des entstehenden schwefelsauren Baryts erklärt.

Diese Auffassungsweise ist jetzt in vielen Fällen verlassen, und die Bergman'sche Betrachtungsweise dafür angenommen, nach welcher man z. B. hier geradezu grössere Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem Baryt als zu dem Kali annimmt. Für die meisten chemischen Vorgänge, bei welchen die Zersetzungen und Verbindungen mit grosser Energie und stets in demselben Sinne vor sich gehen (wo, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, die in Betracht kommenden Verwandtschaften sehr ungleich gross sind), giebt man die Erklärung nach den S. 664 dargelegten Ansichten Bergman's, wo dann die sogenannte Erklärung allerdings häufig nur eine Umschreibung des empirisch erkannten Vorganges ist; in solchen Fällen, wo das Resultat der chemischen Einwirkung derselben Substanzen bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne statt hat (in den Fällen der reciproken Verwandtschaft; vergl. S. 594 f.), benutzt man, wo es geht, die Berthollet'sche Lehre zur Erklärung, und sagt, wenn die in Betracht kommenden Verwandtschaften nahezu gleich gross seien, müsse man allerdings die Eigenschaften der möglicherweise auftretenden Substanzen, nämlich Schwerlöslichkeit und Flüchtigkeit, berücksichtigen. Die Chemie hat gegenwärtig keine

Verwandtschaftstheorie, nach welcher sich alle Erscheinungen consequent erklären liessen; deshalb hilft man sich mit abwechselnder Anwendung von Theorien, die eigentlich sich gegenseitig widersprechen, denn die Grundanschauung in Berthollet's Lehre ist mit der in Bergman's Lehre herrschenden nicht in Uebereinstimmung zu bringen. Dieser jetzige Zustand der Verwandtschaftslehre nöthigte, auf die einzelnen Ansichten, deren man sich zur Erklärung bedient, hier ausführlicher einzugehen, als es nöthig wäre, wenn eine Verwandtschaftstheorie aufgestellt wäre, aus welcher sich alle Thatsachen consequent erklären lassen; und es waren Einzelnheiten anzuführen, um zu zeigen, weshalb nicht eine der bis jetzt gegebenen Theorien ausschliesslich benutzt wird. — Es ist nicht unwahrscheinlich, dass eine genügende Theorie der Verwandtschaft der Berthollet'schen ähnlicher sein wird, als der Bergman'schen, d. h. dass sie ausser der verschiedenen Grösse der Verwandtschaft noch die Eigenschaften der Substanzen, welche auftreten, in Betracht ziehen wird; aber eben so wahrscheinlich ist es auch, dass in der gewöhnlichen Sprachweise der Chemie noch lange die einfachere Bergman'sche Art, chemische Vorgänge aufzufassen, beibehalten werden wird.

Als man erkannt hatte, dass bei der Berührung ungleichartiger Substanzen, der nothwendigen Bedingung chemischer Einwirkung, Elektricität frei wird, und dass durch die Elektricität eine Zerlegung chemischer Verbindungen möglich ist, betrachtete man freie Elektricität nicht nur als etwas die Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen Begleitendes, sondern als etwas den chemischen Vorgängen wesentlich zu Grunde Liegendes. Die elektrochemische Theorie, namentlich in der von Berzelius ihr gegebenen Ausbildung, nahm an, die Verbindungen in festen Verhältnissen entstehen nicht durch eine eigenthümliche Verwandtschaft der kleinsten Theilchen der Bestandtheile zueinander, sondern durch die Anziehung der diesen kleinsten Theilchen anhaftenden Elektricitäten. Im freien Zustande seien die kleinsten Theilchen eines Körpers an entgegengesetzten Stellen mit den entgegengesetzten Elektricitäten beladen, deren eine die vorherrschende sei. Die Körper, für deren kleinste Theilchen man mehr freie positive Elektricität als negative annahm, wurden als elektropositive bezeichnet; die Körper, für welche man das Entgegengesetzte annahm, als elektronegative. Bei den elektropositiven Körpern kann das Verhältniss der freien positiven zu der freien negativen ein verschiedenes sein, und man hat unter ihnen elektropositivere von weniger elektropositiven zu unterscheiden; dasselbe gilt für die elektronegativen Körper. Die Mengen der freien Elektricitäten in den kleinsten Theilchen eines Körpers und ihr Verhältniss zueinander können verschieden sein bei verschiedenen Temperaturen. Chemische Verbindung geht nach dieser Ansicht in der Art vor sich,

dass sich zwei kleinste Theilchen ungleichartiger Substanzen mit denjenigen Enden zusammenlegen, in welchen entgegengesetzte Elektricitäten frei sind, und dass eine Ausgleichung der letzteren bei der Verbindungstemperatur erfolge; durch die Vereinigung der entgegengesetzten Elektricitäten werde Wärme frei. In jedem kleinsten Theilchen einer so entstehenden Verbindung seien wiederum im Allgemeinen an entgegengesetzten Stellen die entgegengesetzten Elektricitäten im freien Zustande vorhanden, und Verbindungen können wiederum unter sich Verbindungen in der eben angedeuteten Art bilden. — Die Zersetzung einer Verbindung durch den elektrischen Strom, welche durch diese Theorie hauptsächlich erklärt werden sollte, beruht hiernach darauf, dass durch die zugeführten freien Elektricitäten jedes kleinste Theilchen der Bestandtheile wieder in den elektrischen Zustand kommt, welcher ihm im freien Zustande eigenthümlich ist, und dass dann ein kleinstes Theilchen eines Bestandtheils von einem Polende (Zuleiter der Elektricität) mit grösserer Kraft angezogen wird, als von einem kleinsten Theilchen des anderen Bestandtheils. Jedes kleinste Theilchen wird dann an demjenigen Polende frei (oder verbindet sich mit der Substanz desselben), welches die entgegengesetzte Elektricität zuführt, als die ist, die in jenem kleinsten Theilchen selbst vorherrscht. Bei der elektrischen Zersetzung von Metalloxyden wird der Sauerstoff an dem positiven Polende, das Metall an dem negativen ausgeschieden, bei der elektrischen Zerlegung von Salzen die Säure an dem positiven, die Base (wenn sie sich unzersetzt ausscheidet) an dem negativen Polende; hierauf gründet sich die Bezeichnung elektronegativer Substanzen für Sauerstoff und ähnliche Körper und für Säuren, elektropositiver Substanzen für Metalle (im Allgemeinen) und für Basen. In jeder Verbindung nach festem Verhältniss sind nach dieser Theorie z w e i nähere Bestandtheile enthalten, ein elektropositiver und ein elektronegativer (oder zwei elektropositive, deren einer es aber in höherem Grade ist, als der andere; oder eben so zwei elektronegative).

Diese Theorie, welche eine Zeitlang vielfach angenommen war und noch jetzt Vertreter hat, war hier zu erwähnen, weil ihr entlehnte Ausdrücke jetzt noch häufig in der Chemie gebraucht werden. Negative Bestandtheile nennt man noch oft den Sauerstoff, das Chlor und ähnliche Körper, die Säuren und solche Bestandtheile, welche sich vorzugsweise in Säuren finden; positive die Metalle, die Basen und Bestandtheile, welche sich vorzugsweise in Basen finden. Die Anerkennung der Grundlage dieser Benennungen, der elektrochemischen Theorie, ist indess in neuerer Zeit eine viel beschränktere geworden, als früher. Die unbewiesenen Annahmen in dieser Theorie haben dazu ebensowohl beigetragen, als das Unbefriedigende ihrer Erklärungen. Wenn die gewöhnlichere Auffassung der Verwandtschaftswirkungen (vgl. S. 673) weniger eine Erklärung als eine Umschreibung des Thatsächlichen genannt werden kann, gilt dieses in gleichem Grade für die elektrochemische Theorie.

Denn auf die elektrochemischen Eigenschaften einer Substanz schloss man fast nur aus den chemischen Vorgängen, und dann liegt in der Annahme jener Eigenschaften nur eine Umschreibung, nicht eine Erklärung dieser Vorgänge; die elektrochemischen Eigenschaften derselben Substanz betrachtete man als veränderlich, wie dieses zur sogenannten Erklärung, richtiger Umschreibung der verschiedenen chemischen Vorgänge, bei welchen sie mitwirkt, erforderlich war. Die Elektricitätslehre ist mit der Chemie in immer innigere Beziehung getreten, aber die elektrochemische Verwandtschaftstheorie hat dabei nicht Befestigung gewonnen. In dem Abschnitte, welcher die Elektricitätslehre enthält, wurden bereits (S. 547 ff.) die chemischen Wirkungen der Elektricität und gewisse Beziehungen zwischen den chemischen und den elektrischen Eigenschaften der Körper erörtert; hier war auf die elektrochemische Theorie so weit einzugehen, als zum Verständniss der jetzt noch berücksichtigten Ansichten in der Lehre von der Verwandtschaft und der von ihnen entlehnten Benennungen gehört.

Die Lehre von der Verwandtschaft wurde während einiger Zeit hauptsächlich in Hinsicht auf die Regelmässigkeiten bearbeitet, welche sich bei den Verwandtschaftsresultaten in quantitativer Beziehung ergeben. Die Untersuchung der Gesetze, welche die Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen regeln und bereits S. 626 ff. betrachtet wurden, trug wesentlich dazu bei, mit der Widerlegung von Berthollet's Ansichten über die Zusammensetzung solcher Verbindungen seine ganze Verwandtschaftslehre bezweifeln zu lassen. Diese Untersuchung führte andererseits dahin, der Ansicht, dass die Verbindungen durch die Aneinanderlagerung kleinster Theilchen verschiedenartiger Körper entstehen, allgemeine Verbreitung zu verschaffen, und sie in Form der atomistischen Theorie bestimmter auszusprechen.

Seit dem Alterthume ist die Frage aufgeworfen und discutirt worden, ob die Materie bis in das Unendliche theilbar sei, oder ob man eine begrenzte Theilbarkeit für dieselbe annehmen müsse. Für die Physik und Chemie ist die Beantwortung dieser Frage in einer anderen, die letztere allerdings nicht ganz erschöpfenden Form von Wichtigkeit geworden, nämlich ob man sich die Theilung eines jeden Körper bis in das Unendliche fortgesetzt denken könne, ohne dass die den Körper in chemischer und physikalischer Beziehung charakterisirenden Eigenschaften eine Aenderung erleiden. Und diese Betrachtung hängt auf das Innigste damit zusammen, ob man in einem durch Vereinigung ungleichartiger Substanzen entstandenen Körper die Bestandtheile noch als solche enthalten zu denken habe.

Schwefel und Quecksilber geben, nach bestimmtem Verhältniss sich vereinigend, eine Verbindung (den Zinnober), deren Gewicht der Summe der Gewichte der zu ihrer Darstellung verwendeten Substanzen gleich ist. Auf welche Art auch eine Zerlegung dieser Verbindung versucht

wird, so erhält man aus derselben immer wieder Quecksilber und Schwefel, und zwar genau die Gewichte dieser beiden Körper, welche zur Darstellung jener Verbindung dienten. Diese Unwandelbarkeit der Bestandtheile einer solchen Verbindung, nach Qualität und Quantität, findet offenbar ihren einfachsten Ausdruck in der Annahme, in dem Zinnober sei noch das Quecksilber als solches und der Schwefel als solcher enthalten; der Zinnober sei nicht bloss ein Körper, welcher unter gewissen Bedingungen Quecksilber und Schwefel sich bilden lassen kann, sondern diese Bestandtheile stecken mit allen ihren wesentlichen Eigenschaften in ihm. Nehmen wir aber dieses an, so müssen wir auch in dem Zinnober den Schwefel und das Quecksilber noch als räumlich unterschieden, als nebeneinander darin befindlich anerkennen, und es folgt dann, dass eine in Gedanken hinlänglich weit fortgesetzte Theilung eines Stückes Zinnober zuletzt Theilchen Zinnober ergeben muss, deren nochmalige Theilung die darin anzunehmenden Bestandtheile, Schwefel und Quecksilber, voneinander trennen, oder wenigstens als Theilungsresultate nicht mehr unveränderten Zinnober ergeben würde. Ein Theilchen eines Körpers, welches nicht mehr als theilbar gedacht werden kann, ohne dass ungleichartige Theilungsstücke entstehen, nennt man ein Atom (wörtlich ein Untheilbares).

In dem vorhergehenden Beispiel erscheint es als das Natürlichste, in Körpern, die durch die Vereinigung unzerlegbarer Substanzen sich bilden, letztere als präexistirende (nicht erst bei der Zerlegung wiederum neu entstehende, sondern schon vor der Zerlegung mit ihren eigenthümlichen Eigenschaften darin enthaltene) Bestandtheile zu betrachten. Auch in zusammengesetzteren Substanzen muss man präexistirende Bestandtheile, die selbst wieder zusammengesetzt sein können, annehmen. Es nöthigt hierzu namentlich der Umstand, dass es Substanzen giebt, welche durch das Zusammentreten derselben chemischen Elemente nach demselben Gewichtsverhältniss derselben entstehen, und doch unter dem Einfluss der nämlichen chemischen Agentien ganz verschiedene Körper als Zersetzungsproducte auftreten lassen. Die Existenz und das Verhalten solcher Substanzen, die später als isomere noch genauere Besprechung finden werden, lässt sich nicht begreifen noch erklären, wenn man nicht in ihnen gewisse Bestandtheile bereits als präexistirend annimmt. Mit der Annahme präexistirender Bestandtheile aber, welche man sich nur in der Art denken kann, dass man ihnen auch besondere Raumerfüllung in der Verbindung beilegt, kommt man wiederum darauf, dass die in Gedanken fortgesetzte Theilung einer solchen Verbindung zuletzt eine Grenze finden müsse, über die hinaus sie nicht fortgesetzt werden kann, ohne dass die präexistirenden Bestandtheile selbst getrennt oder überhaupt ungleichartige Theilungsproducte erhalten werden.

Es giebt z. B. mehrere Verbindungen, welche entsprechend der Aequivalentformel $C_{12}H_{12}O_4$ zusammengesetzt sind; ein solcher Körper, das sogenannte valeriansaure Methyl, entsteht z. B. bei der Einwirkung

von Valeriansäure auf Holzgeist; ein anderer, das sogenannte buttersaure Aethyl, bei der Einwirkung von Buttersäure auf Weingeist. Die beiden Körper sind in physikalischer Beziehung übereinstimmende zu nennen; in chemischer Beziehung verhalten sie sich sehr verschieden. Bei Einwirkung von Kali entstehen z. B. aus dem sogenannten valeriansauren Methyl Valeriansäure und Holzgeist, und die Kohlenstoffgehalte dieser Zersetzungsproducte verhalten sich wie 10 zu 2 (es entstehen gleichviel Aequivalente Valeriansäure und Holzgeist; in 1 Aeq. der ersteren sind 10, in 1 Aeq. des letzteren sind 2 Aeq. Kohlenstoff enthalten); unter denselben Umständen entstehen aus dem buttersauren Aethyl Buttersäure und Weingeist, und die Kohlenstoffgehalte dieser Zersetzungsproducte verhalten sich wie 8 zu 4 (es entstehen gleichviel Aequivalente Buttersäure und Weingeist; in 1 Aeq. der ersteren sind 8, in 1 Aeq. des letzteren 4 Aeq. Kohlenstoff enthalten). Die Verschiedenartigkeit dieser Zersetzungsresultate ist nicht zu begreifen, wenn man nicht für jene Verbindungen von der gemeinsamen Formel $C_{12}H_{12}O_4$ annimmt, dass sie nähere Bestandtheile bereits in sich enthalten: das valeriansaure Methyl einen Bestandtheil mit 10 und einen mit 2 Aeq. Kohlenstoff, das buttersaure Aethyl einen Bestandtheil mit 8 und einen Bestandtheil mit 4 Aeq. Kohlenstoff. Nehmen wir aber solche Bestandtheile fertig gebildet in diesen Verbindungen an, so muss eine in Gedanken fortgesetzte Theilung auf Theilchen führen, die einer weiteren Theilung ohne Spaltung in jene Bestandtheile nicht fähig sind. Damit ist wieder die Grenze in der Theilbarkeit erreicht, welche uns zu der Annahme von Atomen im chemischen Sinne des Wortes nöthigt: zur Annahme von Theilchen, die ohne Aenderung der Zusammensetzung und der chemischen Eigenschaften überhaupt nicht mehr theilbar sind.

Diese Annahme erscheint zunächst für Körper, welche als zusammengesetzte erkannt sind, als unabweisbar. Müssen wir aber für diese Körper Atome, in der eben dargelegten Bedeutung dieses Wortes, annehmen, so muss diese Annahme auch auf die jetzt noch unzerlegbaren Körper ausgedehnt werden. Die letzteren sind in keiner Weise so verschieden von den nachweisbar zusammengesetzten, dass wir für sie nicht annehmen sollten, was für diese sich als das Wahrscheinlichste ergiebt; wenn wir in den weit überwiegend zahlreicheren Fällen, wo sich die Materie als nachweisbar zusammengesetzt zu erkennen giebt, zu der Annahme von Atomen genöthigt sind, wäre für die kleine Zahl von Fällen, wo unsere jetzigen Hülfsmittel den Nachweis des Zusammengesetztseins nicht erlauben, eine andere Annahme nicht gerechtfertigt.

Die Betrachtung der chemischen Eigenschaften führt uns zu dem Schlusse, die Theilbarkeit der Materie sei insofern begrenzt, als bei Fortsetzung der Theilung über eine gewisse Grenze die chemische Gleichartigkeit der Theilungsresultate unter sich und mit dem der Theilung Unterworfenen aufhört; die Betrachtung physikalischer Eigenschaften führt uns zu demselben Schluss. Ausdehnung durch die Wärme ist

z. B. nur insofern denkbar, als wir uns an der Materie distincte Theilchen oder Stellen denken, welche der Entfernung voneinander fähig sind. Wir können uns ein Stück Kupfer, welches diese Eigenschaft zeigt, mehr und mehr zertheilt denken, und an den Theilungsresultaten immer noch distincte Theilchen die der Entfernung voneinander fähig sind; aber durch Fortsetzung der Theilung in Gedanken kommen wir zu einer Grenze, wo die Theilungsresultate nicht mehr dieselbe Eigenschaft haben, wie das der Theilung Unterworfene, wo nämlich die durch weitere Theilung zu erhaltenden Theilungsstücke nicht mehr Ausdehnung zeigen können. Die Betrachtung vieler physikalischer Eigenschaften führt zu dem Schluss, es seien auch Atome im physikalischen Sinne anzunehmen, Theilchen der Materie, welche nicht mehr getheilt gedacht werden können, ohne dass die Theilungsresultate unter sich und im Vergleich mit dem der Theilung Unterworfenen physikalisch ungleichartig sind.

Es liegt kein Grund vor, von vornherein das chemische Atom und das physikalische für ein und dasselbe zu halten. Denkbar ist, dass bei der Theilung eines physikalischen Atoms die Theilungsstücke zwar nicht mehr die physikalischen, aber doch noch die chemischen Eigenschaften des der Theilung Unterworfenen haben. Denkbar ist auch, dass die den verschiedenen physikalischen Eigenschaften als Grundlage dienenden Theilchen in einem Falle aus mehr, in anderen aus weniger chemischen Atomen bestehen können, oder in dem ersteren Falle selbst wieder Vereinigungen der in den letzteren wirksamen Theilchen sind. Auf diese noch unsicheren Betrachtungsweisen einzugehen, ist indessen hier nicht der Ort, wo nur eine Vorstellung davon gegeben werden soll, welche Ansicht über die atomistische Constitution der Körper jetzt die im Allgemeinen angenommene ist.

Die Körper zeigen Ausdehnbarkeit, namentlich durch Zuführung von Wärme, und Zusammendrückbarkeit, wobei Wärme frei wird. Die Einwirkung der Wärme lässt, indem sie einen Körper aus dem einen in einen anderen Aggregatzustand überführt, viele physikalische Eigenschaften sich ändern; die chemischen Eigenschaften bleiben dabei im Allgemeinen unverändert. Man nimmt zur Erklärung dieses Verhaltens an, die Zusammendrückung und die Ausdehnung beruhe nicht auf einer Aenderung des Volumens der Atome selbst, sondern auf einer Aenderung der Grösse der Zwischenräume zwischen ihnen, in welchen man sich die Wärme wirksam und gleichsam räumlich angehäuft denkt. Zuführung von Wärme, Vermehrung der zwischen den Atomen bereits befindlichen, lässt die Atome sich weiter voneinander entfernen; man betrachtet die Wärme als die repulsiv, die Atome voneinander abstossend wirkende Kraft, und die Anziehung der Atome untereinander als die dieser Repulsion entgegenwirkende Kraft. Jedes Atom denkt man sich mit Wärme umkleidet oder nach dem gewöhnlichen Ausdruck mit einer Wärmesphäre umgeben.

Nach der atomistischen Theorie besteht also jeder Körper aus Atomen, d. i. kleinsten Theilchen, die nicht ohne Abänderung der chemischen Eigenschaften oder Entstehen von ungleichartigen Substanzen getheilt werden können; diese sind mit Wärmesphären umgeben. Die einzelnen Atome ziehen sich an; die zwischen ihnen gelagerte Wärme wirkt dahin, sie voneinander zu entfernen. Je weiter die Atome desselben Körpers voneinander abstehen, um so schwächer ist ihre Anziehung aufeinander. Zufuhr von Wärme lässt die Wärmesphären sich erweitern, die Atome sich weiter voneinander entfernen. Bei grösserem Uebergewichte der Attraction der Atome über die Repulsion durch die Wärme erscheint der Körper als fester, bei geringerem als flüssiger, bei Uebergewicht der Repulsion als gasförmiger. — Die Atome selbst können zusammengesetzt sein und sind es meistens; die in Einem zusammengesetzten Atome enthaltenen elementaren (oder überhaupt zusammensetzenden) Atome sind von Einer Wärmesphäre umgeben. Man kann den Unterschied der Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen und der nach festen Verhältnissen so auffassen, dass in den ersteren die Atome der Bestandtheile noch mit ihren Wärmesphären umgeben enthalten sind, während in den letzteren die Bestandtheile zu zusammengesetzteren Atomen vereinigt sind und jedes solche zusammengesetztere Atom von Einer Wärmesphäre umkleidet ist. (In einer Lösung nach veränderlichem Verhältniss von Chlornatrium und Wasser hätte man sich jedes Chlornatriumatom mit besonderer Wärmesphäre und ebenso jedes Wasseratom mit besonderer Wärmesphäre zu denken; in der Verbindung nach festem Verhältniss von Chlor und Natrium ist jedes Atom als Chlor und Natrium innerhalb Einer Wärmesphäre enthaltend zu denken. In einer Mischung von Chlorgas und Wasserstoffgas ist jedes Chloratom und jedes Wasserstoffatom von einer besonderen Wärmesphäre umgeben; in dem Chlorwasserstoffgas, einer Verbindung nach festem Verhältniss, ist innerhalb jeder Wärmesphäre ein aus Chlor und Wasserstoff zusammengesetztes Atom enthalten.) Es kann deswegen auch nicht von Einem Atom einer Verbindung nach veränderlichem Verhältniss die Rede sein, gerade weil in einer solchen die Atome der Bestandtheile getrennt, nicht zu zusammengesetzten Atomen vereinigt sind.

Die atomistische Theorie kam bei den Chemikern in allgemeine Aufnahme, als die Regelmässigkeiten in Betreff der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen nachgewiesen wurden und diese ihren einfachsten Ausdruck in der Sprache der atomistischen Theorie fanden. In der That schliesst die Eine Annahme, chemische Verbindung nach festen Verhältnissen beruhe auf der Aneinanderlagerung der Atome der Bestandtheile in einfachen Verhältnissen, im Wesentlichen alle jene Regelmässigkeiten als Folgerungen ein. Verbindet sich vorzugsweise häufig 1 At. des einen Bestandtheils mit 1 At. des anderen, oder 1 des einen mit 2 oder 3 des anderen, oder 2 des einen mit 3 oder 5 oder 7 des anderen u. s. f., so heisst dies nichts An-

deres, als dass die Verbindung zweier Bestandtheile im Verhältniss gewisser Gewichte oder einfacher Multiplen derselben erfolgt; diese Gewichte sind hier die relativen Gewichte der Atome und diese kommen im Wesentlichen mit denjenigen überein, welche oben (S. 626 ff.) als Aequivalentgewichte besprochen wurden. Wenn sich mit 1 At. eines Körpers 1 oder 2 oder 3 oder 4 u. s. w., oder mit 2 At. eines Körpers 3 oder 5 oder 7 eines anderen verbinden können, so heisst dies, dass in diesen Verbindungen auf eine und dieselbe Menge des einen Bestandtheils solche Mengen des anderen kommen, welche unter sich in einfachen Verhältnissen stehen (das Gesetz der multiplen Proportionen; vergl. S. 639). Wenn zwei Körper ähnliche Verbindungen mit derselben dritten Substanz bilden können, so kommen in diesen auf eine gewisse Anzahl Atome der letzteren Substanz gleichviel Atome der beiden ersteren Körper; das Verhältniss der Atomgewichte dieser Körper muss dann allgemein ihr Aequivalentverhältniss sein und dieses selbst ein ebenso constantes, wie jenes Verhältniss der Atomgewichte. Der S. 640 als empirisch gefunden hingestellte Satz, dass das Aequivalentgewicht einer Verbindung die Summe der Aequivalentgewichte der Bestandtheile ist, findet dann seine einfache Erklärung, wenn man das Verhältniss der Aequivalentgewichte als das der Atomgewichte betrachtet; es leuchtet von selbst ein, dass das Gewicht eines zusammengesetzten Atoms die Summe der in ihm enthaltenen einfacheren Atome ist. So giebt die atomistische Theorie in der That einen sehr einfachen Ausdruck für die wichtigsten stöchiometrischen Gesetze ab, und diese selbst wurden sogar in grösserer Allgemeinheit zuerst in der Sprache der atomistischen Theorie aufgestellt, indem man geradezu als Atomgewichte bezeichnete, was oben (S. 626 ff.) als Aequivalentgewichte besprochen wurde.

Die Auffassung, die Gewichte der sich nach festen Verhältnissen verbindenden Substanzen auf Atomgewichte derselben bezogen zu betrachten, schliesst nicht ein, die absolute Grösse der letzteren zu kennen; das Gewicht eines einzelnen Atoms eines Körpers nach absoluten Gewichtseinheiten (Grammen z. B.) anzugeben, ist unmöglich. Ein einzelnes Atom ist nicht darstellbar, nicht wahrnehmbar; was unsere Sinne wahrnehmen können, sind immer Aggregate vieler Atome. Aber in einer solchen Ansammlung vieler Atome kann man auf das Verhältniss der Gewichte der einzelnen ungleichartigen schliessen, wenn Annahmen zu Grunde liegen, nach welchem Zahlenverhältniss die ungleichartigen Atome vereinigt seien. Nimmt man im Wasser gleichviel Atome Sauerstoff und Wasserstoff an, so folgt aus der Thatsache, dass der Sauerstoffgehalt des Wassers 8mal grösser ist als der Wasserstoffgehalt, auch, dass das Gewicht des einzelnen Sauerstoffatoms das 8fache betrage von dem Gewichte des einzelnen Wasserstoffatoms. Die Atomgewichte sind ebenso relative Zahlen, wie die Aequivalentgewichte, und beide Ausdrücke werden oft als ganz gleichbedeutend gebraucht; der Ausdruck Aequivalentgewicht ist indess unabhängiger von einer bestimmten Ansicht über

das Wesen der Materie, während der Ausdruck Atomgewicht eine bestimmte Ansicht in dieser Beziehung einschliesst. So gleichbedeutend werden gewöhnlich diese Ausdrücke genommen, dass wir in Beziehung auf die Feststellung der Atomgewichte der Elemente vorläufig ganz auf das S. 630 ff. Gesagte verweisen können, und dass die S. 637 gegebene Aequivalentgewichtstabelle eben so häufig auch als Atomgewichtstabelle bezeichnet wird. Das Aequivalentgewichtsverhältniss zweier Substanzen wird oft geradezu als das Atomgewichtsverhältniss derselben betrachtet, und der Ausdruck, wieviel Aequivalentgewichte von Bestandtheilen sich zu einem Aequivalentgewicht einer Verbindung vereinigt haben, häufig geradezu als die atomistische Formel bezeichnet.

Wenn man die Atomgewichte an die Stelle der Aequivalentgewichte bei Betrachtung chemischer Verbindung setzen will, so ist indess zunächst zu beachten, dass von Bruchtheilen der Atome, welche in dem oben bestimmter ausgesprochenen Sinne als untheilbar zu betrachten sind, keine Rede sein kann. Man kann wohl sagen, mit 1 Aeq. einer Basis sei in einer Verbindnng 1 Aeq. einer Säure, in einer anderen Verbindung $^1/_2$ Aeq. derselben Säure verbunden, aber nicht, mit 1 Atom eines Körpers sei $^1/_2$ oder $^1/_3$ Atom eines anderen vereinigt. Wo solche Ausdrücke vorkommen, liegt eine Verwechslung von Atomgewicht und Aequivalentgewicht zu Grunde, oder der Ausdruck soll nur ein Verhältniss nach Atomgewichten angeben (1 At. A mit $^1/_2$ At. B verbunden soll bedeuten, dass in der Verbindung halb so viel Atome B als Atome A angenommen werden).

Aber noch ein anderer Unterschied existirt manchmal zwischen den Atomgewichten und den Aequivalentgewichten, und das hier zu Besprechende dient wesentlich dem zur Ergänzung, was oben S. 626 ff. über die Aequivalentgewichte gesagt wurde.

Es ist nämlich Atomgewicht und Aequivalentgewicht, wenn auch häufig, doch keineswegs stets als gleichbedeutend zu betrachten. Nehmen wir bei den Elementen Atomgewicht und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend an, und dafür die S. 637 angegebenen Zahlen, so ist die atomistische Formel des Eisenoxyduls $= Fe\,O$, die des Eisenoxyds $= Fe_2O_3$. Diese Formeln repräsentiren nach der gewöhnlichen Annahme die Atomgewichte von Eisenoxydul und Eisenoxyd, aber keineswegs die Aequivalentgewichte dieser beiden Basen. Die durch Fe_2O_3 ausgedrückte Menge Eisenoxyd verbindet sich im Allgemeinen mit einer dreimal so grossen Menge einer Säure, wie die durch $Fe\,O$ ausgedrückte Menge Eisenoxydul; zur Abscheidung der durch Fe_2O_3 ausgedrückten Menge Eisenoxyd aus salzartigen Verbindungen ist deshalb in der Regel die dreifache Menge Kali nothwendig, als zur Abscheidung der durch $Fe\,O$ ausgedrückten Menge Eisenoxydul. Fe_2O_3 ist mit $3\,KO$ äquivalent, FeO mit KO. Wenn wir die durch 1 Atomgewicht $Fe\,O$ oder 1 Atomgewicht KO ausgedrückten Mengen dieser Basen 1 Aeq. derselben nennen, so entspricht die durch Fe_2O_3, 1 Atomgew. Eisenoxyd, ausgedrückte Menge des letzteren Körpers 3 Aeq.

Das Atomgewicht der wasserfreien Salpetersäure wird durch die Formel NO_5, das der wasserfreien Phosphorsäure durch die Formel PO_5 ausgedrückt. Auch diese Gewichte drücken nicht äquivalente Mengen beider Säuren aus. Die durch NO_5 gegebene Menge Salpetersäure kann im Allgemeinen 1 Aeq. einer Basis (die Quantitäten CaO, KO, NaO z. B.) in Verbindung aufnehmen, die durch PO_5 gegebene Menge gewöhnlicher Phosphorsäure die 3fache Menge (3 Aeq. solcher Basen verbinden sich mit PO_5). Wenn wir die durch 1 Atomgewicht Salpetersäure, NO_5, ausgedrückte Menge dieser Säure 1 Aequivalent nennen, so entspricht die durch 1 Atomgewicht gewöhnlicher Phosphorsäure, PO_5, ausgedrückte Menge der letzteren Säure 3 Aequivalenten.

Man glaubte früher, es können manchmal 2, oder allgemein mehrere, Atomgewichte eines Körpers zusammen Ein Aequivalentgewicht desselben ausmachen; wir kommen hierauf bei der Betrachtung des Zusammenhanges zwischen dem Atomgewichte und dem specifischen Gewichte von Gasen und Dämpfen zurück. In neuerer Zeit sind viele Beispiele bekannt geworden, welche im Gegensatze hierzu zeigen, dass Ein Atomgewicht eines Körpers mehrere Aequivalentgewichte desselben repräsentiren kann. Ausführlicher werden wir hierauf eingehen in dem letzten Abschnitt, bei der Betrachtung der verschiedenen Ansichten, welche über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen aufgestellt worden sind.

Der Umstand, dass das Atomgewicht eines Körpers keineswegs stets mit dem Aequivalentgewichte desselben identisch ist, erschwert allerdings eine genaue Begriffsbestimmung des ersteren, und darüber, welches Atomgewicht einem Körper oder einer Verbindung eigentlich beizulegen sei, sind auch die Chemiker viel mehr verschiedener Ansicht, als bezüglich des Aequivalentverhältnisses zweier Substanzen. Für den Begriff des Atomgewichtes bei Verbindungen sei vorläufig nur im Allgemeinen gesagt, dass man die Atomgewichte als durch diejenigen Formeln gegeben betrachtet, welche die Zusammensetzung genau ausdrücken und die Entstehung und die Beziehungen zu anderen Substanzen (das chemische Verhalten und die statthabenden Regelmässigkeiten in den physikalischen Eigenschaften) möglichst einfach übersehen lassen. Genauer können wir den Zweck, welchen man mit der Bestimmung der Atomgewichte verbindet, und die Art, wie man diesem Zwecke zu genügen suchte, erst besprechen, wenn wir die verschiedenen Gegenstände (namentlich die Beziehungen zwischen den chemischen und den physikalischen Eigenschaften), die bei der Feststellung der Atomgewichte in Betracht kommen, genauer erörtert haben. Nochmals mag hier erinnert werden, dass unter Aequivalentgewichten streng genommen nur solche Gewichtsmengen verschiedener Substanzen zu verstehen sind, welche in Beziehung auf eine gewisse Menge eines anderen Körpers gleichen chemischen Effect ausüben, und dass häufig die Begriffe Aequivalentgewicht und Atomgewicht verwechselt werden. Wenn auch in vielen Fällen kein Zweifel sein kann, welche relativen

Gewichtsmengen dann gemeint sind, und eine Unterscheidung beider Begriffe allerdings dadurch noch erschwert werden kann, dass manchmal für die Feststellung des Aequivalentgewichtes und des Atomgewichtes zuverlässige Anhaltspunkte fehlen, so ist doch in anderen Fällen die Verwechslung beider Begriffe zu vermeiden, und sie führt dann leicht zu Unklarheit und Missverständnissen.

Es wurde oben (S. 682 f.) auf das Bestehen von Fällen aufmerksam gemacht, wo nach den gewöhnlichen Formeln die Atomgewichte zweier Verbindungen nicht die Aequivalentgewichte derselben repräsentiren, sondern Ein Atomgewicht eines Körpers mehreren Aequivalenten entsprechen kann. Man hat versucht, in einzelnen solchen Fällen das Atomgewicht einer Verbindung mit ihrem Aequivalentgewichte übereinstimmend zu machen, indem man demselben Elemente in einer Art von Verbindungen ein anderes Atom- oder Aequivalentgewicht beilegte, als in einer anderen. Wird z. B. die Formel des schwefelsauren Eisenoxyds, $Fe_2O_3, 3SO_3$, auf 1 Aeq. Schwefelsäure reducirt, d. h. durch 3 dividirt, so wird sie $Fe_{2/3}O, SO_3$. Diese Formel ist als atomistische in dieser Form unzulässig, da in einer atomistischen Formel nicht $^2/_3$ eines Atomes figuriren können. Nimmt man aber an, es gebe ausser dem Eisen Fe mit dem Atom- oder Aequivalentgewichte 28, welches durch Verbindung mit Sauerstoff nach gleichen Atomen das Eisenoxydul FeO erzeugt, noch eine Art Eisen fe von $^2/_3$ so grossem Atomgewichte (also vom Atomgewichte $^2/_3 . 28 = 18{,}7$), so könnte dieses durch Verbindung mit Sauerstoff nach gleichen Atomen allerdings 1 Atomgewicht Eisenoxyd, feO, bilden, und bei dieser Formel des Eisenoxyds wäre 1 Atomgewicht desselben 1 Aequivalent entsprechend; dem schwefelsauren Eisenoxydul, FeO, SO_3, entspräche das schwefelsaure Eisenoxyd mit der Formel feO, SO_3, es wären FeO und feO äquivalent und zur Abscheidung von feO aus seinen Salzen ist ebenso viel Kali nothwendig (die zur Verbindung mit SO_3 z. B. nothwendige Menge), als zur Abscheidung von FeO aus seinen Salzen. Eine solche Annahme verschiedener Atomgewichte für dasselbe Metall widerspricht nicht dem Gesetze der multiplen Proportionen, wenn man festhält, dass diese verschiedenen Atomgewichte in einfachen Verhältnissen zueinander stehen; jene Annahme ist dann nur ein anderer Ausdruck dieses Gesetzes, welches sich eben so wohl ausspricht, wenn man sagt, mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff (O) seien im Eisenoxydul 28 Gewichtstheile Eisen (Fe) verbunden, im Eisenoxyd aber 18,7 Gewichtstheile Eisen (fe) und diese Mengen verhalten sich wie 3 zu 2, als wenn man sagt, auf dieselbe Menge Eisen kommen im Eisenoxydul und im Eisenoxyd Mengen Sauerstoff, die sich verhalten wie 1 zu $^3/_2$ oder wie 2 zu 3.

Die Annahme verschiedener Aequivalentgewichte für das Eisen (und ebenso für einige andere Metalle) in seinen verschiedenen Verbindungen beruht auf etwas Thatsächlichem, darauf nämlich, dass verschie-

dene Mengen desselben Körpers in der That durch verschiedene Mengen Eisen in Verbindungen von ähnlichem chemischen Charakter gebracht werden können, d. h. dass verschiedene Mengen Eisen unter sich und mit derselben Menge eines anderen Metalls äquivalent sind. Dieselbe Menge Sauerstoff (8 Gewichtstheile) kann z. B. durch 39,2 Gewichtstheile Kalium (zu Kali), durch 32,6 Gewichtstheile Zink (zu Zinkoxyd), durch 28 Gewichtstheile Eisen (zu Eisenoxydul) und durch 18,7 Gewichtstheile Eisen (zu Eisenoxyd) zu einer salzbildungsfähigen Base gebunden werden; mit 39,2 Gewichtstheilen Kalium, und also auch unter sich, sind 28 Gewichtstheile Eisen im Oxydul und 18,7 Gewichtstheile Eisen im Oxyd eben so äquivalent, wie 32,6 Gewichtstheile Zink. 35,5 Gewichtstheile Chlor werden, wie durch 39,2 Gewichtstheile Kalium zu Chlorkalium oder 32,6 Gewichtstheile Zink (zu Chlorzink), durch 28 Gewichtstheile Eisen (zu Eisenchlorür) und durch 18,7 Gewichtstheile Eisen (zu Eisenchlorid) zu einer salzartigen Verbindung gebunden. 28 Gewichtstheile Eisen üben in den Verbindungen FeO und FeCl (dem Oxydul und dem Chlorür) in der That denselben chemischen Effect aus, wie 18,7 Eisen in den Verbindungen feO und feCl (dem Oxyd und dem Chlorid); 28 Gewichtstheile Eisen Fe sind äquivalent mit 18,7 Gewichtstheilen Eisen fe.

In ganz ähnlicher Weise und auf gleiche Gründe gestützt bezeichnet man manchmal die mit O (8 Gewichtstheilen Sauerstoff) im Kupferoxydul verbundene Menge Kupfer (63,4 Gewichtstheile) mit cu, die im Kupferoxyd damit verbundene (31,7 Gewichtstheile) mit Cu; oder die mit O (8 Gewichtstheilen Sauerstoff) im Quecksilberoxydul verbundene Menge Quecksilber (200 Gewichtstheile) mit hg, die im Quecksilberoxyd damit verbundene (100 Gewichtstheile) mit Hg, und verfährt in ähnlicher Weise bei anderen Metallen. Es werden alsdann die Formeln des Kupferoxyduls cuO ($= Cu_2O$), des Kupferchlorürs cuCl ($= Cu_2Cl$), des sogenannten Halb-Schwefelkupfers cuS ($= Cu_2S$) geschrieben.

Diese Betrachtungsweise, demselben Metalle in seinen verschiedenen basischen Oxyden verschiedene Atom- oder Aequivalentgewichte beizulegen, widerstrebt allerdings der Vorstellung, dass das Atom- oder Aequivalentgewicht eines Elements etwas für dasselbe Wesentliches und Unveränderliches sein müsse. Man muss indessen erwägen, dass sich wirklich die Lösungen von Eisenoxyd und von Eisenoxydul in Beziehung auf Reagentien so verschieden verhalten, wie wenn sie zwei verschiedene Metalle enthielten; nur lässt sich das in der Oxydlösung enthaltene leicht zu dem in der Oxydullösung enthaltenen umwandeln, und umgekehrt. Nach dem, was überhaupt über das Vorkommen ungleicher Eigenschaften bei derselben Substanz erforscht ist, erscheint es nicht unmöglich, dass demselben Elemente in verschiedenen Verbindungen verschiedene Atom- oder Aequivalentgewichte zukommen können. Die Annahme von Formeln, welche hierauf beruhen (feO z. B. für Eisenoxyd), befördert oft die Uebersicht über verschiedene Classen von Verbindungen. Es gelingt indessen mittelst dieser Betrachtungsweise nicht,

oder ist doch noch nicht durchgeführt, für alle Verbindungen die Atomgewichte mit den Aequivalentgewichten übereinstimmend zu machen, und deshalb erschien es hier genügend, das Princip dieser Betrachtungsweise an einem Beispiel zu erläutern.

Ein Blick auf die Atomgewichte, welche den unzerlegbaren Körpern beigelegt werden (vergl. die Tabelle S. 637), zeigt, dass mitunter einfache Beziehungen zwischen diesen Zahlen mindestens annähernd existiren.

Viele Atomgewichte sind Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs, welchem letzteren Körper unter allen bekannten das kleinste Atomgewicht zukommt. Es ist lange als Streitfrage behandelt worden, ob überhaupt die Atomgewichte der anderen Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs seien, oder nicht. Die genauesten experimentalen Bestimmungen haben das erstere für eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Elementen ausser Zweifel gesetzt, aber zugleich gezeigt, dass dieser Thatsache kein allgemein gültiges Gesetz zu Grunde liegt; die Atomgewichte des Silbers, des Kupfers, des Kaliums, des Chlors und vieler anderen Körper, für welche sich das Atomgewicht mit grosser Genauigkeit ermitteln liess, sind nicht Multipla von dem des Wasserstoffs. Es lässt sich jetzt noch Nichts theoretisch darüber feststellen, bei welchen Elementen sich jene Regelmässigkeit zeigt, bei welchen nicht, sondern für jedes einzelne Element ist dieses empirisch zu entscheiden; es lässt sich auch keine Erklärung dafür geben, auf was bei einzelnen Elementen, deren Atomgewichte zu dem des Wasserstoffs in einfachen Verhältnissen stehen, dieses eigentlich beruht.

Bei vielen chemisch ähnlichen Elementen findet sich annähernde Gleichheit der Atomgewichte, oder gleiche Differenzen zwischen denselben. So haben Platin, Osmium und Iridium fast genau dasselbe Atomgewicht; ebenso Palladium, Rhodium und Ruthenium, ferner Kobalt und Nickel, Eisen und Mangan. Die Differenz der Atomgewichte von Chlor und Brom ist nahezu dieselbe, wie die von Brom und Jod; ebenso, wie das Atomgewicht des Broms nahezu das arithmetische Mittel ist von denen des Jods und des Chlors, ist auch das des Arsens nahezu das Mittel von denen des Antimons und des Phosphors, das des Strontiums nahezu das Mittel von denen des Baryums und des Calciums, das des Natriums nahezu das Mittel von denen des Kaliums und des Lithiums. Ein innerer Grund solcher fast immer nur annähernd sich zeigender Regelmässigkeiten ist noch nicht ermittelt worden.

Ungleiche Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung.

Man glaubte lange Zeit, Körper von gleicher chemischer Zusammensetzung müssten auch gleiche Eigenschaften, chemische sowohl als physikalische, haben. Man hat später aber viele Fälle erkannt, welche die Unrichtigkeit dieser Ansicht darthun. Substanzen von derselben Zusammensetzung und im Wesentlichen von demselben chemischen Verhalten können verschiedene physikalische Eigenschaften haben; Substanzen von ganz gleicher procentischer Zusammensetzung können ganz verschiedene chemische Eigenschaften zeigen.

Eine und dieselbe Substanz im chemischen Sinne des Wortes kann, bei unveränderter Zusammensetzung, sich mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften zeigen, je nachdem sie krystallinisch oder nicht krystallinisch ist; den letzteren Zustand bezeichnet man gewöhnlich als **amorph** sein. Einer amorphen Substanz fehlt nicht nur die äussere wesentliche regelmässige Form (vergl. S. 7), sondern selbst ihre kleinsten Theile zeigen auch keine Spur von krystallinischer Textur. Man darf nicht Aggregate kleiner krystallinischer Theilchen, wie sie z. B. in einem Stück Kalkstein, in längere Zeit aufbewahrtem Stangenschwefel nachweisbar sind, mit einer wirklich amorphen Substanz verwechslen.

Viele Substanzen kennt man nur in dem krystallinischen, andere nur in dem amorphen Zustande; manche Körper lassen sich, bei unveränderter Zusammensetzung, in jedem dieser beiden Zustände darstellen. Den krystallinischen Zustand nimmt ein solcher Körper vorzugsweise dann an, wenn er langsamer fest wird, so dass seine Theilchen sich regelmässig geordnet aneinander legen können; den amorphen nimmt er vorzugsweise beim raschen Festwerden an. Schwefel, nach starkem Erhitzen durch Eingiessen in Wasser rasch abgekühlt, wird zu einer zähen amorphen Masse; bei langsamem Abkühlen von geschmolzenem Schwefel entstehen Krystalle. Rohrzucker erstarrt nach dem Schmelzen zu einer amorphen Masse, während er bei langsamer Ausscheidung aus Lösungen Krystalle bildet. Schwefelantimon, SbS_3, wird nach dem

Schmelzen bei langsamerem Abkühlen zu einer krystallinischen, dem natürlich vorkommenden Grauspiessglanzerze ähnlichen dunklen Masse, bei sehr raschem Abkühlen zu einer amorphen, in dünnen Schichten und nach dem Pulvern rothen Substanz, welche mit dem aus Antimonoxydlösungen mittelst Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelantimon übereinkommt.

Ausser der äusserlichen Begrenzung, welche bei krystallinischen Körpern (mindestens bei den sie zusammensetzenden Theilen) eine regelmässige und wesentliche, bei den amorphen Körpern hingegen immer eine zufällige Form ist, zeigen sich für beide Arten von Zuständen noch folgende Unterschiede. Krystallinische Substanzen zeigen häufig Spaltbarkeit und im Zusammenhange damit blätterigen Bruch; amorphe Substanzen zeigen nach allen Richtungen gleiche Cohäsion und, wie Glas, muschligen Bruch. — Krystallinische Substanzen brechen, wenn die Krystallform nicht dem regulären Systeme angehört, das Licht doppelt, amorphe Substanzen brechen es (wenn nicht ihre Theilchen durch einseitigen Druck in Einer Richtung sich genähert werden) einfach. — Krystallinische Substanzen zeigen gewöhnlich bei einer bestimmten Temperatur einen plötzlichen Uebergang aus dem festen Zustande in den flüssigen, einen bestimmten Schmelzpunkt; amorphe Substanzen zeigen häufig einen allmäligen Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand, zunehmende Erweichung vor dem Schmelzen. In dem amorphen Zustande schmilzt dieselbe Substanz gewöhnlich bei niedrigerer Temperatur als in dem krystallinischen; krystallisirter Rohrzucker schmilzt z. B. erst bei 160° C., amorpher bei 90° bis 100° C. (Seltener kommt das Umgekehrte vor; der als krystallinisch betrachtete gewöhnliche gelbe Phosphor schmilzt bei 45° C., der als amorph betrachtete rothe Phosphor bleibt noch bei 240° C. fest, und bei stärkerem Erhitzen giebt er überdestillirenden gewöhnlichen Phosphor.) — Die Härte ist im Allgemeinen für den krystallinischen Zustand grösser als für den amorphen. Krystallisirter Schwefel ist ungleich härter als der weiche und zähe amorphe; ein krystallisirtes kieselsäurehaltiges Mineral ist gewöhnlich härter, als die durch Schmelzen und rasches Abkühlen daraus zu erhaltende glasartige Masse. Doch auch hier zeigen sich Ausnahmen: die glasartige (amorphe) arsenige Säure z. B. ist etwas härter, als die krystallinische. — Die Farbe ist häufig verschieden. Das durch Erhitzen des Quecksilbers an der Luft oder eines salpetersauren Salzes erhaltene krystallinische Quecksilberoxyd ist roth; das durch Fällung der Lösung eines Quecksilberoxydsalzes durch Alkali erhaltene amorphe ist gelb. Das aus Quecksilberoxydsalzen durch Schwefelwasserstoff oder lösliche Schwefelmetalle gefällte amorphe Schwefelquecksilber ist schwarz, das krystallinische (der Zinnober) roth. Der krystallinische Schwefel ist gelb, der amorphe hyacinthroth.

In dem amorphen und in dem krystallinischen Zustande zeigt derselbe Körper, bei gleicher Zusammensetzung, in der Hauptsache gleiches

chemisches Verhalten; in beiden Zuständen giebt er bei Einwirkung derselben Substanzen dieselben Producte oder Zersetzungsresultate. Aber in den beiden Zuständen widersteht er oft mit sehr verschiedener Kraft der Einwirkung chemischer Agentien. Gewöhnlich wird er im amorphen Zustande leichter durch dieselben angegriffen, als im krystallisirten. Mehrere krystallinische Mineralien (z. B. Axinit, Vesuvian, Grossular u. a.) widerstehen der Einwirkung der Salzsäure oder werden durch dieselbe doch nur sehr unvollkommen zersetzt, während die aus ihnen durch Schmelzen zu erhaltenden amorphen Massen durch diese Säure leicht und vollständig zersetzt werden. Umgekehrt werden Verbindungen, welche in dem amorphen Zustande leicht zersetzbar durch Säuren sind, durch Hitze und damit erfolgte Umwandlung in den krystallinischen Zustand schwer löslich in Säuren. Gadolinit (eine amorphe Verbindung von Kieselerde mit Ceroxydul, Yttererde, Eisenoxydul u. a.) löst sich leicht in Salzsäure, nach dem Erhitzen aber nur langsam und sehr unvollständig. Chromoxyd und Eisenoxyd lösen sich in dem amorphen Zustande, wie sie durch Fällen aus ihren Auflösungen und vorsichtiges Entwässern erhalten werden können, leicht in Säuren; in dem krystallinischen Zustande hingegen, in welchen sie auch durch starkes Erhitzen gebracht werden können, nur langsam oder nur in den stärksten Säuren. Die krystallisirte Kieselsäure löst sich kaum in kochendem wässerigem Kali, die aus kieselsauren Verbindungen abgeschiedene (amorphe) Kieselsäure viel leichter. Gelbes (amorphes) Quecksilberoxyd wird durch eine Lösung von Oxalsäure schnell in oxalsaures Salz verwandelt, rothes (krystallinisches) davon selbst bei Siedhitze nicht verändert. — Einzelne Substanzen widerstehen umgekehrt der Einwirkung derselben chemischen Agentien mehr im amorphen, als im krystallinischen Zustande. Krystallinischer Schwefel löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, amorpher ist darin unlöslich. Der rothe, als amorph betrachtete Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und kann dadurch von beigemischtem gelbem (als krystallinisch betrachtetem) Phosphor, welcher sich in Schwefelkohlenstoff leicht löst, getrennt werden; der rothe Phosphor verbindet sich bei Temperaturen noch nicht mit Sauerstoff, bei welchen der gelbe Phosphor sich schon rasch oxydirt (rother Phosphor muss bis gegen 260°C. erhitzt werden, um an der Luft im Dunklen zu leuchten).

In dem krystallinischen Zustande hat ein Körper ein anderes specifisches Gewicht als in dem amorphen; d. h. gleiche Volume derselben Substanz schliessen verschiedene Gewichtsmengen von ihr ein, je nachdem sie sich in dem krystallinischen oder in dem amorphen Zustande befindet. Meistens gehört dem krystallinischen Zustande das grössere specifische Gewicht an. Das specifische Gewicht des krystallinischen Schwefelantimons SbS_3 ist = 4,7, das des amorphen = 4,3; das des krystallinischen Schwefels = 1,98 bis 2,05, das des amorphen = 1,96; das des krystallinischen (durch langsames Abkühlen nach dem Schmel-

zen erhaltenen) Selens = 4,8, das des amorphen (durch Fällen aus der Lösung oder durch rasches Abkühlen nach dem Schmelzen erhaltenen) = 4,3. Der Phosphor macht auch hier wieder eine Ausnahme, sofern das specifische Gewicht des gelben, als krystallinisch betrachteten kleiner ist (= 1,83), als das des rothen. als amorph betrachteten (letzteres ist = 1,96).

Häufig tritt mit der Zeit ein Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand ein, ohne dass der Körper dazwischen aufhört, fest zu sein. Manchmal zeigt sich dieser Uebergang schon bei gewöhnlicher Temperatur, manchmal erst bei erhöhter. Aber auch in solchen Fällen, wo ein Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, kann dieser Vorgang durch Erwärmen sehr beschleunigt werden. Glasiger (amorpher) Zucker wird mit der Zeit weiss und undurchsichtig zu einem Aggregat von Zuckerkrystallen; dasselbe zeigt sich bei der glasartigen arsenigen Säure. Amorpher Schwefel wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwa 95° C. rasch zu krystallisirtem Schwefel. Glas, längere Zeit bei einer Temperatur erhalten, bei welcher es eben erweicht, wird krystallinisch, zu sogenanntem Réaumur'schem Porcellan. — Nicht nur die Wärme, sondern auch mechanische Einwirkungen und die Berührung mit gewissen Substanzen befördern oft den Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand. Es scheint hierher das allmälige Auftreten deutlicher krystallinischer Textur zu gehören, welche sich bei sehr häufig und stark erschüttertem Eisen (Axen der Eisenbahnwagen, länger gebrauchten Gewehrläufen) zeigt. Bei Körpern, welche bei gewöhnlicher Temperatur allmälig aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergehen, scheint manchmal schon Berührung und Druck mit einem festen Körper diesen Uebergang zu befördern. Wie die Berührung mit einer anderen Substanz überhaupt einen solchen Uebergang befördern kann, ersieht man am Schwefelquecksilber; das durch Schwefelwasserstoff aus Quecksilberoxydlösungen gefällte amorphe (schwarze) Schwefelquecksilber wird in Berührung mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in der Kälte langsam, in der Wärme rasch zu krystallinischem (rothem) Schwefelquecksilber.

Bei dem Uebergange einer Substanz aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand tritt häufig Entwickelung von Wärme oder von Licht ein. — Das Freiwerden von Wärme ist nicht bemerkbar, wenn der Uebergang während langer Zeit nur sehr allmälig erfolgt, weil dann während einer gewissen Zeit zu wenig Wärme frei wird, um deutliche Effecte hervorbringen zu können; es zeigt sich deutlicher, wenn der Uebergang durch begünstigende Umstände — angemessene Temperaturerhöhung z. B., oder Vergrösserung der Oberfläche, von welcher aus der Uebergang gewöhnlich statt hat — auf einen kürzeren Zeitraum zusammenge-

drängt wird. Amorpher Schwefel wird bei einer Temperatur von 93°C. rasch in krystallinischen umgewandelt, und die Temperatur des Schwefels steigt dabei bis zu 110°C.; amorphes Selen wird bei etwa 100°C. rasch krystallinisch und ein davon umgebenes Thermometer steigt dabei auf 210° bis 215°C.; Zucker, nach dem Schmelzen bei 38°C., während er noch zähe ist, zu feinen Fäden ausgezogen, wird jetzt rasch krystallinisch, unter Erhöhung der Temperatur bis auf 80°C. — Licht- und Wärmeentwickelung zeigen der Gadolinit, das Chromoxyd und ähnliche Körper, wenn sie durch Erhitzen aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeführt werden; im Momente des Ueberganges, wenn die von Aussen zugeführte Wärme noch kein Glühen bewirken kann, zeigt sich das sogenannte Erglimmen. Lichtentwickelung zeigt sich in dem Augenblicke, wo aus einer Lösung amorpher arseniger Säure in heisser Salzsäure sich bei dem Erkalten krystallinische arsenige Säure abscheidet. Schwefelsaures Kali kann für sich (auch bei raschem Abkühlen des geschmolzenen) nur krystallinisch erhalten werden, und bei der Bildung von Krystallen aus einer wässerigen Lösung desselben zeigt sich keine Lichtentwickelung; aber durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron lässt sich eine amorphe Masse erhalten, deren Lösung in heissem Wasser bei dem Erkalten Krystalle von schwefelsaurem Kali abscheidet, und hier ist die Bildung der Krystalle von Lichtentwickelung begleitet.

Im Vorhergehenden ergab es sich, dass derselbe Körper (wenn wir die Identität nach der Zusammensetzung und dem chemischen Verhalten im Allgemeinen bemessen) verschiedene Eigenschaften haben kann, je nachdem er amorph oder krystallinisch ist. Aber auch im krystallinischen Zustande kann ein und derselbe Körper verschiedene Eigenschaften haben; er kann wesentlich verschiedene Krystallformen annehmen und im Zusammenhange damit in sehr vielen Eigenschaften Verschiedenheiheiten zeigen.

Ein Körper kann sehr viele Krystallgestalten zeigen, welche man dann nicht als wesentlich verschieden betrachtet, wenn sie sämmtlich demselben Krystallsysteme angehören und nach den krystallographischen Gesetzen aufeinander zurückführbar sind und wenn sie auch in sofern sich als übereinstimmende erweisen, dass man aus allen durch Spaltung eine und dieselbe Form erhält. So werden die so verschiedenen Formen des Kalkspaths, von welchen einige in den Fig. 485, 486 und 487 (a. f. S.) abgebildet sind, nicht als wesentlich verschiedene betrachtet, sofern sie alle dem hexagonalen Systeme angehören, alle von demselben Rhomboëder einfach ableitbar sind, und auch alle Kalkspathvarietäten, die in diesen Formen vorkommen, durch Spaltung dasselbe (in das Scalenoëder

Fig. 487 eingezeichnete) Rhomboëder ergeben. Ausserdem haben alle diese Kalkspathvarietäten dasselbe specifische Gewicht, dieselbe Härte, dieselben optischen Eigenschaften u. s. w.

Fig. 485.

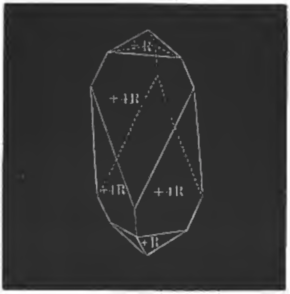


Fig. 486.

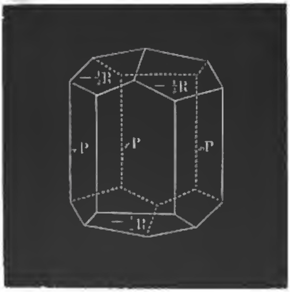
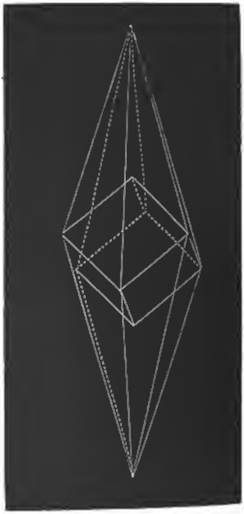
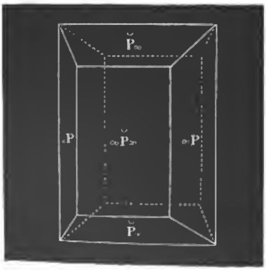


Fig. 487.



Anders ist es mit dem Arragonit, welcher, in chemischer Beziehung mit dem Kalkspath identisch, gleichfalls der Formel CaO, CO_2 entsprechend zusammengesetzt ist. Eine seiner gewöhnlichsten Formen ist in Fig. 488 dargestellt. Seine Krystalle sind nicht wie die des Kalkspaths nach drei in Einer Ebene liegenden und unter Winkeln von 60° zueinander geneigten Richtungen gleichartig und nach einer daraufrechtwinkelig stehenden ungleichartig ausgebildet (sie gehören nicht dem hexagonalen System an), sondern sie zeigen Ausbildung nach drei zueinander rechtwinkeligen.

Fig 488.



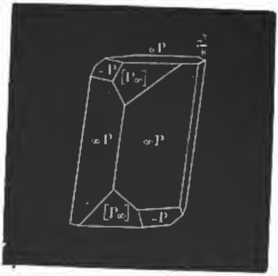
sämmtlich ungleichartigen Axen. Aus einem Arragonitkrystall kann man kein Rhomboëder durch Spaltung erhalten, sondern an ihm ist deutliche Spaltbarkeit nur in Einer Richtung, parallel den Flächen $\infty\breve{P}\infty$. Der Arragonit ist auch härter als der Kalkspath, ist in Beziehung auf seine optischen Eigenschaften von diesem verschieden (Arragonit ist optisch-zweiaxig, Kalkspath optisch-einaxig), hat ein anderes specifisches Gewicht.

Ein solches Vorkommen wesentlich verschiedener Krystallformen bei derselben chemischen Zusammensetzung zeigt sich bei nicht wenigen Substanzen. So krystallisirt der Schwefel aus seinen Auflösungen gewöhnlich in rhombischen Formen, der in Fig. 489 dargestellten z. B. (auch der natürlich vorkommende Schwefel zeigt diese Krystallformen); an

Fig. 489.



Fig. 490.



diesen Krystallen zeigt sich unvollkommene Spaltbarkeit in der Richtung der Flächen P und ∞P (welche letzteren die Seitenkanten der Pyramide P abstumpfen würden). Bei dem langsamen Abkühlen von geschmolzenem Schwefel bilden sich hingegen monoklinometrische Krystalle von der in Fig. 490 dargestellten Form; diese Krystalle sind spaltbar parallel den Flächen oP und ∞P. — Mit derselben Zusammensetzung, SbO_3, krystallisirt das Antimonoxyd bald (natürlich vorkommend als Weissspiessglanzerz) in rhombischen Formen, ähnlich Fig. 491,

Fig. 491.

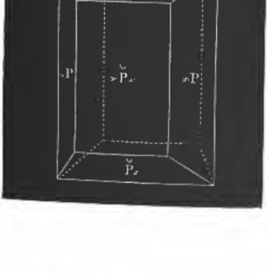
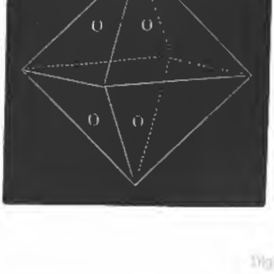


Fig. 492.



welche parallel den Flächen ∞P sehr leicht spaltbar sind, bald (natürlich vorkommend als Senarmontit) in regulären Formen wie Fig. 492 (a. v. S.), und es zeigt dann Spaltbarkeit parallel den Flächen O. In denselben zwei wesentlich verschiedenen Formen krystallisirt die ähnlich zusammengesetzte arsenige Säure $As\,O_3$. — Jodquecksilber, $Hg\,J$, kann in quadratischen Krystallen (Pyramiden oder Prismen) und in rhombischen Tafeln krystallisiren. Und noch viele andere Beispiele sind dafür bekannt, dass derselben chemischen Zusammensetzung zwei wesentlich verschiedene Krystallformen angehören können; man nennt solche Substanzen, für welche dieses nachgewiesen ist, dimorphe (zweigestaltige).

Es kann der Fall sein, dass die zweierlei wesentlich verschiedenen Krystallformen einer dimorphen Substanz demselben Krystallsystem angehören; dann sind sie aber nicht nach den krystallographischen Gesetzen aufeinander beziehbar, und die Eigenschaften, die mit der Krystallform zusammenhängen, sind bei beiden verschieden. Wir betrachten ein Beispiel an der Titansäure, welche ausserdem einen Beleg dafür abgiebt, dass derselben chemischen Zusammensetzung sogar mehr als zwei wesentlich verschiedene Krystallformen entsprechen können. Die Titansäure kommt in der Natur vor als Rutil, als Anatas und als Brookit (Arkansit). Die Krystalle des Rutils sind quadratisch und im Allgemeinen ausgebildet wie es Fig. 493 zeigt; es lassen sich an ihnen Spaltungsflächen hervor-

Fig. 493.

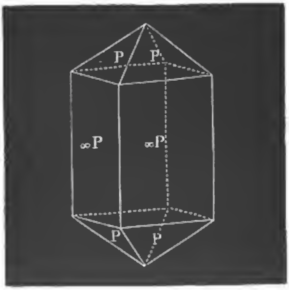


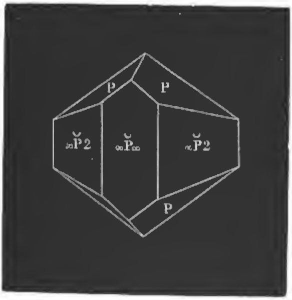
Fig. 494.



bringen, welche den Flächen des quadratischen Prismas ∞P parallel sind, und ausserdem noch solche, welche die Kanten dieses Prismas gerade abstumpfen (letztere Spaltungsrichtungen entsprechen den Flächen des zweiten quadratischen Prismas $\infty P\infty$). Die Krystalle des Anatas sind gleichfalls quadratisch, gewöhnlich von der in Fig. 494 dargestellten Form, aber an ihnen zeigen sich keine Spaltungsflächen, welche ein quadratisches Prisma ergäben, sondern höchst vollkommene Spaltbarkeit findet sich parallel den Flächen P. Die Krystalle des Brookits (Arkansits) endlich sind rhombisch, oft von der in Fig. 495 dargestellten Form; sie sind nicht nur wesentlich unterschieden von den quadratischen Formen

der Titansäure, sondern letztere (die Form des Rutils und die des Anatas) auch unter sich, obgleich sie demselben Krystallsystem angehören; die Titansäure ist trimorph.

Fig. 495



Man muss darin vorsichtig sein, einer Substanz Dimorphismus oder Trimorphismus beizulegen, damit man nicht Formen, welche wesentlich zusammengehörige sind und nur wegen unregelmässiger Verzerrung schwierig als solche erkannt werden, für wesentlich verschiedene halte*). Zur Erkennung wirklich dimorpher Substanzen dient oft als schätzbares Hülfsmittel der Umstand, dass eine solche Substanz bei wesentlich verschiedenen Krystallformen überhaupt verschiedene Eigenschaften hat.

Für die Formen verschiedener Krystallsysteme sind verschiedene optische Eigenschaften (einfache oder doppelte Strahlenbrechung; Einaxigkeit oder Zweiaxigkeit bei doppelbrechenden Krystallen) charakteristisch. Die Härte ist für die zweierlei Zustände einer dimorphen Substanz im Allgemeinen eine verschiedene; ebenso die Farbe. Der rhombische Schwefel ist heller gelb, der monoklinometrische dunkler gelb. Das quadratisch krystallisirte Jodquecksilber ist scharlachroth, das rhombisch krystallisirte ist citronengelb.

Das specifische Gewicht einer dimorphen Substanz ist bei wesentlich verschiedenen Krystallformen ein verschiedenes. Der kohlensaure Kalk hat z. B. als Kalkspath das specifische Gewicht 2,72, der Arragonit 2,93; das specifische Gewicht des monoklinometrischen Schwefels ist = 1,98, das des rhombischen = 2,07; das specifische Gewicht des rhombischen Antimonoxyds ist = 5,5 bis 5,6, das des regulären ist = 5,2 bis 5,3. Die

*) Nicht allein mangelhafte Kenntniss der Krystallform, sondern auch ungenaue Kenntniss der Zusammensetzung kann zu irriger Annahme von Dimorphismus Anlass geben. Lange Zeit z. B. hielt man das quadratisch krystallisirte schwefelsaure Nickeloxydul, dessen Formen S. 24 und 25 beschrieben wurden, für gleich zusammengesetzt mit dem rhombischen schwefelsauren Nickeloxydul NiO, SO_3 + 7 HO, welches die Formen des gewöhnlichen schwefelsauren Zinkoxyds (des Zinkvitriols; vgl. S. 32) zeigt. Erst in neuester Zeit hat man erkannt, dass dem quadratisch krystallisirten schwefelsauren Nickeloxydul nicht diese Zusammensetzung, sondern die Formel NiO, SO_3 + 6 HO zukommt. Für diese letztere Zusammensetzung scheint indessen Dimorphismus stattzufinden; dieselbe Zusammensetzung NiO, SO_3 + 6 HO fand man nämlich für die aus einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul bei 30° bis 40° C. auskrystallisirenden quadratischen und für bei 50° bis 70° C. auskrystallisirende monoklinometrische Krystalle.

Titansäure hat in jeder ihrer drei wesentlich verschiedenen Krystallformen ein anderes specifisches Gewicht: als Anatas 3,89, als Rutil 4,25, als Brookit 4,15.

Auch die chemischen Eigenschaften scheinen für dieselbe dimorphe Substanz in ihren verschiedenen Zuständen nicht immer ganz dieselben zu sein; doch ist in dieser Beziehung nur Weniges mit einiger Sicherheit ermittelt, da für die Erkenntniss des chemischen Verhaltens Aufheben des festen Zustandes (Lösung) erforderlich ist und hiermit in den meisten Fällen eine Aufhebung der Verschiedenheiten, welche sich an wesentlich verschiedene Krystallform knüpfen, verbunden zu sein scheint. Einzelne Fälle, welche hierher gehören, sind folgende. Der Zusammensetzung $MgO, SO_3 + 7 HO$ entspricht gewöhnlich rhombische Krystallform (die des Bittersalzes), und das so krystallisirte Salz verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; bei dem Abkühlen heiss gesättigter Lösung von schwefelsaurer Bittererde bei abgehaltener Luft scheidet sich manchmal ein Salz von ganz derselben Zusammensetzung, aber wesentlich verschiedener (es ist unentschieden, ob rhomboëdrischer oder monoklinometrischer) Krystallform aus, dessen Krystalle an der Luft undurchsichtig werden; das letztere Salz ist viel löslicher in Wasser als das ebenso zusammengesetzte gewöhnliche Bittersalz. Ebenso scheint es zwei Salze von der Zusammensetzung $NaO, CO_2 + 7 HO$ zu geben, deren Krystallform und Löslichkeit in Wasser eine ganz verschiedene ist. Auf das chemische Verhalten einer eigenthümlichen Art dimorpher Substanzen kommen wir S. 706 f. zurück.

Ob eine dimorphe Substanz den einen oder den anderen der wesentlich verschiedenen krystallinischen Zustände annehme, hängt von verschiedenen Umständen ab. Namentlich hat die Wärme hierauf einen grossen Einfluss. Schwefel nimmt bei höherer Temperatur (bei seinem Schmelzpunkt) fest werdend monoklinometrische, bei gewöhnlicher Temperatur (aus Auflösungen krystallisirend) gewöhnlich rhombische Krystallform an. Kohlensaurer Kalk, unter hohem Druck geschmolzen, so dass die Kohlensäure nicht entweichen kann, erstarrt zu einer Masse, welche Blätterdurchgänge in der Richtung des Kalkspathrhomboëders zeigt; aus einer Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser bilden sich bei dem Verdampfen des Lösungsmittels bei 100° C. mikroskopische Krystalle in der Form (und mit den anderen Eigenschaften, dem specifischen Gewicht z. B.) des Arragonits, bei gewöhnlicher Temperatur hingegen solche in der Form des Kalkspaths. Werden siedende Lösungen von Chlorcalcium und von kohlensaurem Ammoniak gemischt, so scheidet sich der kohlensaure Kalk in der Form des Arragonits aus; bei Mischung derselben Lösungen in der Kälte scheidet sich flockiger (amorpher) kohlensaurer Kalk aus, welcher bei einigem Verweilen in der überstehenden Flüssigkeit zu Krystallen von der Form des Kalkspaths wird. Dem kohlensauren Kalk kommt also bei der Glühhitze die Form des Kalkspaths, bei 100° C. die des Arragonits, bei gewöhnlicher

Temperatur wieder die des Kalkspaths zu. — Das quadratische (rothe Jodquecksilber bildet sich bei dem Krystallisiren aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, vielleicht auch bei sehr langsamem Sublimiren bei möglichst niedrig gehaltener Wärme; aber bei stärkerer Hitze sublimirt es zu rhombischen (gelben) Krystallen.

Auch Beimischungen in der Lösung bedingen manchmal eine wesentliche Verschiedenheit in der Krystallform der sich ausscheidenden Substanz. Arsenige Säure krystallisirt z. B. bei dem Abkühlen der heiss bereiteten Lösung in Wasser oder Salzsäure in regulären Formen (Octaëdern); wird aber arsenige Säure mit Kali bis zur Sättigung des letzteren gekocht und mit dieser Flüssigkeit eine wässerige Lösung bereitet, so scheidet sich aus dieser allmälig arsenige Säure in rhombischen Formen (mit vorherrschenden Prismenflächen; vergl. S. 694) aus. — Unerforscht ist, weshalb der Schwefel, wenn er vorher über seinen Schmelzpunkt erhitzt gewesen war, eine Lösung in Schwefelkohlenstoff giebt, aus welcher sich manchmal auch monoklinometrische Krystalle abscheiden, und weshalb die Lösung von amorphem (in Schwefelkohlenstoff unlöslichem) Schwefel in Chloroform, Aether oder Alkohol monoklinometrische Krystalle giebt, während sonst dem Festwerden des Schwefels bei gewöhnlicher Temperatur (bei dem Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel) die Annahme rhombischer Krystallform entspricht.

Unter den im Vorstehenden hervorgehobenen Thatsachen deuten mehrere darauf hin, dass bei dimorphen Substanzen jede der Formen einer bestimmten Temperatur oder einem bestimmten Temperaturumfang entspreche; und damit steht in Einklang, dass durch Temperaturveränderung häufig ein Uebergang aus der einen Krystallform in die andere veranlasst wird. Monoklinometrische Krystalle von Schwefel, durch Erstarren des geschmolzenen Schwefels oder durch Krystallisiren aus Lösungen erhalten, werden bei gewöhnlicher Temperatur allmälig undurchsichtig und zu einem bröckligen Aggregat kleiner rhombischer Krystalle. Ein Arragonitkrystall wird bei dem Erhitzen plötzlich, nach allen Richtungen zerspringend, zu einem Pulver kleiner Kalkspathkrystalle. Quadratisches (rothes) Jodquecksilber wird bei dem Erhitzen zu rhombischem (gelbem), und das letztere bei gewöhnlicher Temperatur allmälig wieder zu quadratischem. — Die Umwandlung aus dem einen krystallinischen Zustand in den anderen geht hierbei gewöhnlich von der Oberfläche aus, und sie vollendet sich um so rascher, je grösser die Oberfläche ist. Dickere Krystalle von monoklinometrischem Schwefel halten sich länger unverändert, als eine gleich schwere Menge kleiner Krystalle. Die Umwandlung wird befördert durch mechanische Einflüsse, Erschütterung oder Berührung; so befördert jede Erschütterung den Uebergang des monoklinometrischen Schwefels in rhombischen, und an jedem gelben Krystall von rhombischem Jodquecksilber tritt auf Berührung mit einem festen Körper Röthung (Annahme der quadratischen Krystallform) an der Berührungsstelle ein und pflanzt sich von ihr aus durch den ganzen Krystall fort. — Das Licht

scheint solche Umwandlung gleichfalls befördern zu können. — Die Berührung mit gewissen Flüssigkeiten kann endlich noch in der Art einwirken, dass sie den Uebergang aus einer Krystallform in eine wesentlich davon verschiedene einleitet oder befördert. Der Niederschlag von kohlensaurem Kalk in Arragonitform, welcher durch Vermischen siedendheisser Lösungen von Chlorcalcium und kohlensaurem Ammoniak erhalten wird, geht, mit der überstehenden Flüssigkeit noch nach dem Erkalten derselben längere Zeit in Berührung gelassen, allmälig in Krystalle von der Kalkspathform über. Monoklinometrischer Schwefel, welcher für sich in gewöhnlicher Temperatur nur langsam die rhombische Krystallform annimmt, erleidet diese Umwandlung augenblicklich, wenn er mit einer gesättigten Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff zusammengebracht wird.

Der Uebergang aus einem in einen anderen krystallinischen Zustand ist manchmal so rasch, und durch kein bis jetzt bekanntes Mittel zu verhindern, dass eine genaue Untersuchung einer dimorphen Substanz in dem einen ihrer Zustände sehr erschwert sein kann. Das Jodquecksilber scheidet sich bei der Fällung von Quecksilberoxydsalzen durch Jodkalium im ersten Augenblick gelb aus (mit rhombischer Krystallform), aber im nächsten Augenblick wird es roth (nimmt es die quadratische Form an); hier ist indess durch Anwendung höherer Temperatur ein Mittel gegeben, das gelbe Jodquecksilber in grösseren Krystallen, die etwas mehr Dauer haben, darzustellen. Aber bei dem salpetersauren Kali z. B. ist der eine der beiden Zustände, in welchen es sich zeigen kann, kaum genau zu untersuchen. Bei dem Verdunsten eines Tropfens seiner Lösung unter dem Mikroskop bemerkt man die Ausscheidung rhombischer Krystalle (ganz von der Form des Arragonits) und rhomboëdrischer (dem Spaltungsrhomboëder des Kalkspaths sehr ähnlicher) Krystalle, aber allmälig lösen sich die letzteren wieder auf und zuletzt bleiben nur die rhombischen Formen; bei Berührung eines rhomboëdrischen Krystalls mit einem rhombischen wird der erstere sogleich trübe, und die in ihm enthaltene Substanz geht in den Zustand der rhombischen Krystallform über. Bei dem salpetersauren Kali konnte bisher nur die rhombische Krystallform (die gewöhnliche), nicht die rhomboëdrische genauer untersucht werden. — Für einzelne Substanzen kann man mit grosser Sicherheit sagen, dass sie dimorphe sind, ohne dass es bis jetzt noch gelang, sie in einer der beiden ihnen beizulegenden Krystallformen wirklich zu erhalten. Wo in dem folgenden Abschnitt der Isodimorphismus zu betrachten ist, wird ausführlicher erörtert, auf welche Betrachtungen sich solche Schlussfolgerungen stützen.

Der Uebergang einer Krystallform in eine andere ist im Allgemeinen von Temperaturveränderung, Bindung oder Freiwerden von Wärme, begleitet. Erfolgt der Uebergang nur langsam, so ist der Wärmeeffect nicht wahrnehmbar; aber wenn der Uebergang beschleunigt wird, ist die Wärmewirkung manchmal deutlich hervortretend. Bei dem Uebergang

des Schwefels aus der monoklinometrischen in die rhombische Krystallform wird so viel Wärme frei, dass sie die Temperatur der angewendeten Menge Schwefel um 12° C. erhöhen kann. Auch bei der Umwandlung von Arragonit in Kalkspath findet Freiwerden von Wärme statt.

Man hat wiederholt, durch annähernde Uebereinstimmung einzelner Winkel an den wesentlich verschiedenen Krystallformen einer dimorphen Substanz veranlasst, gesucht, solche Formen krystallographisch aufeinander zu beziehen, und die eine Form gleichsam als eine symmetrische, unter bestimmten Umständen sich immer in derselben Weise zeigende Verzerrung oder unvollständige Ausbildung der anderen Form zu betrachten. Es ist in dieser Hinsicht zu erinnern, dass eine solche Zurückführung der einen Form auf eine andere — selbst wenn sie genügender gelänge, als dies bis jetzt der Fall war — die Annahme verschiedener Zustände einer dimorphen Substanz nicht aufhebt, denn diese beruhen nicht bloss auf den Krystallformen, sondern auch auf der Verschiedenheit vieler anderer Eigenschaften. Sollte sich auch geometrisch die Krystallform des Arragonits als eine Verzerrung einer Kalkspathform u. s. w. betrachten lassen, so würde damit der Unterschied beider Substanzen in der Härte, dem specifischen Gewichte u. s. w. nicht beseitigt.

Die Verschiedenheiten in den Eigenschaften, welche mit dem Amorph- oder Krystallinischsein, oder mit dem Auftreten in dimorphen Zuständen zusammenhängen, können sich an einer und derselben Substanz zeigen; an einem und demselben Körper im chemischen Sinne des Wortes kann Amorphismus und Dimorphismus beobachtet werden. So an dem Schwefel, welcher amorph, rhombisch krystallisirt oder monoklinometrisch krystallisirt verschiedene Eigenschaften hat; so an dem Kohlenstoff, welcher sowohl dimorph (regulär krystallisirt als Diamant, hexagonal krystallisirt als Graphit) als auch amorph (in der schwarzen Kohle) auftritt.

Bei den im Vorhergehenden betrachteten Fällen zeigte es sich, dass bei gleicher Zusammensetzung und Gleichsein der wesentlichsten chemischen Eigenschaften Verschiedenheiten namentlich in physikalischen Eigenschaften sich zeigen können, je nachdem eine Substanz amorph oder krystallinisch ist; oder wenn sie krystallisirt ist, je nachdem sie Eine oder eine andere von der ersteren wesentlich verschiedene Krystallform hat. Es giebt andere Fälle, wo Substanzen bei gleicher Zusammensetzung wesentlich verschiedene chemische Eigenschaften haben, so dass sie von dem chemischen Gesichtspunkt aus als ganz verschiedene Körper zu betrachten sind. Man nennt solche Substanzen isomere Körper.

Isomere Körper im weiteren Sinne des Wortes sind solche, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung wesentlich verschiedene chemische Eigenschaften zeigen, d. h. nicht bloss in Beziehung auf Löslichkeit oder die Lebhaftigkeit der Einwirkung auf andere Substanzen sich unterscheiden, sondern in den Reactionen, den Verbindungen mit anderen

Körpern und den Zersetzungsresultaten sich ganz verschieden verhalten. Dieselbe atomistische Formel PO_5, und damit dieselbe procentische Zusammensetzung, gehört der gewöhnlichen Phosphorsäure, der Pyrophosphorsäure und der Metaphosphorsäure an, und von letzterer selbst sind wieder mehrere Varietäten zu unterscheiden; es ist bekannt, dass die Reactionen dieser Säuren ganz verschieden sind, wie auch ihre Verbindungsverhältnisse mit Basen (1 Atom gewöhnlicher Phosphorsäure sättigt 3, 1 Atom Pyrophosphorsäure sättigt 2, 1 Atom Metaphosphorsäure sättigt 1 Atom einer Basis RO, z. B. KO oder CaO). Dieselbe Zusammensetzung — mit 54,55 Procent Kohlenstoff, 9,09 Procent Wasserstoff und 36,36 Procent Sauerstoff — gehört der sich als eine starke Säure verhaltenden Buttersäure (wenn diese für sich möglichst entwässert ist) und dem Essigäther, einer neutralen Flüssigkeit, an; die erstere giebt bei Einwirkung von Alkalien buttersaure Salze, der letztere Weingeist und essigsaure Salze.

Die isomeren Verbindungen im weiteren Sinne des Wortes theilt man ein in metamere, in polymere, und in isomere im engeren Sinne des Wortes.

Metamere Körper nennt man solche, welche gleiche empirische Formel, aber verschiedene rationelle Formeln haben; d. h. solche Körper, deren zusammengesetzte Atome dieselbe Zahl derselben elementaren Atome enthalten, aber in verschiedener Weise zu näheren Bestandtheilen der zusammengesetzten Atome vereinigt. Die gleiche empirische Formel bei den metameren Körpern bringt natürlich auch mit sich, dass ihr Atomgewicht dasselbe ist.

Basisch-schwefligsaures Quecksilberoxyd und einfach-schwefelsaures Quecksilberoxydul haben dieselbe empirische Formel Hg_2SO_4, aber den Reactionen nach betrachtet man die Constitution beider Körper ausgedrückt durch die verschiedenen rationellen Formeln $2HgO, SO_2$ und Hg_2O, SO_3.

Die Zusammensetzung des Cinchonins wird durch die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2$ dargestellt; bei Behandlung dieser Base mit einem Ueberschuss einer Wasserstoffsäure bildet sich ein Salz, welches auf die durch jene Formel ausgedrückte Menge Cinchonin 2 Aeq. Säure enthält; bei Behandlung mit überschüssiger Salzsäure z. B. das krystallisirbare salzsaure Salz $C_{40}H_{24}N_2O_2, 2HCl$. Bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf dieses Salz treten 2 Cl oder 2 Br an die Stelle von 2 H in dem Cinchonin; es bildet sich das salzsaure Salz von Chlorcinchonin $C_{40}H_{22}Cl_2N_2O_2$ oder von Bromcinchonin $C_{40}H_{22}Br_2N_2O_2$; durch Fällung der Lösungen dieser Salze mit Ammoniak kann man das Chlorcinchonin und das Bromcinchonin im freien Zustande erhalten. Durch Behandlung des so dargestellten Chlorcinchonins mit Bromwasserstoffsäure und des Bromcinchonins mit Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) erhält man nun zwei krystallisirbare Salze von derselben empirischen Formel $C_{40}H_{24}Cl_2Br_2N_2O_2$, aber ganz verschiedenem chemischen Verhalten; das bromwasserstoff-

saure Chlorcinchonin mit der rationellen Formel $C_{40}H_{22}Cl_2N_2O_2, 2\,HBr$ giebt z. B. bei Einwirkung von Ammoniak Bromammonium und freies Chlorcinchonin, das chlorwasserstoffsaure Bromcinchonin mit der rationellen Formel $C_{40}H_{22}Br_2N_2O_2, 2\,HCl$ giebt hingegen bei der Einwirkung von Ammoniak Chlorammonium und freies Bromcinchonin.

Dieselbe Formel $C_8H_8O_4$ gehört der Buttersäure, dem essigsauren Aethyl und dem propionsauren Methyl an. Die Buttersäure ist von den zwei letzteren neutralen Substanzen ganz verschieden; aber soviel Aehnlichkeit auch diese beiden letzteren Körper in ihren physikalischen Eigenschaften haben, sind sie doch in chemischer Beziehung ganz verschieden, denn das essigsaure Aethyl giebt bei Einwirkung von Alkalien essigsaure Salze (mit 4 At. C) und Weingeist (mit 4 At. C), das propionsaure Methyl unter denselben Umständen propionsaure Salze (mit 6 At. C) und Holzgeist (mit 2 At. C); die Buttersäure giebt unter denselben Umständen buttersaure Salze (mit 8 At. C) und Wasser. Man muss anerkennen, dass in der Buttersäure ein näherer Bestandtheil enthalten ist, welcher 8 At. Kohlenstoff in sich enthält; in dem essigsauren Aethyl ein näherer Bestandtheil mit 4 At. Kohlenstoff neben einem anderen, welcher gleichfalls 4 At. Kohlenstoff in sich enthält; in dem propionsauren Methyl endlich ein näherer Bestandtheil mit 6 At. Kohlenstoff neben einem anderen mit 2 At. Kohlenstoff. Welcher unter den mancherlei Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen man auch folgt, muss dieses in den angenommenen rationellen Formeln ausgedrückt sein, dass die 8 At. Kohlenstoff, die 8 At. Wasserstoff und die 4 At. Sauerstoff in der für sich möglichst entwässerten Buttersäure, dem essigsauren Aethyl und dem propionsauren Methyl in verschiedener Weise zu näheren Bestandtheilen gruppirt sind; mag man dieses nun ausdrücken durch die Formeln

	Buttersäure.	Essigs. Aethyl.	Propions. Methyl.
	$C_8H_7O_3, HO$	$C_4H_3O_3, C_4H_5O$	$C_6H_5O_3, C_2H_3O$
oder	$C_8H_8O_4$	$C_4{}^{H_3}_{(C_4H_5)}O_4$	$C_6{}^{H_5}_{(C_2H_3)}O_4$
oder	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$

oder welcher sonst unter den mancherlei Ansichten der neueren Zeit man den Vorzug giebt. Auf die Gründe, welche jede dieser verschiedenen Schreibweisen für sich geltend macht, kommen wir in dem Abschnitt über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen zurück.

Die metameren Substanzen haben gleiches Atomgewicht; sie unterscheiden sich dadurch von den **polymeren** Substanzen, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung ein verschiedenes Atomgewicht haben. Die zusammengesetzten Atome der polymeren Substanzen enthalten dieselben elementaren Atome in demselben Verhältniss, aber in ver-

schiedener absoluter Anzahl. Das Atom des Aldehyds wird ausgedrückt durch $C_4H_4O_2$, das der möglichst entwässerten Buttersäure durch $C_8H_8O_4$, d. i. das zweifache der ersteren Formel. Beide haben genau dieselbe procentische Zusammensetzung, aber verschiedene Atomgewichte; sie sind polymer. Das Atomgewicht jeder dieser beiden Substanzen ist durch die Entstehung oder die Verbindungsproducte verbürgt; das Aldehyd entsteht aus Weingeist $C_4H_6O_2$ und giebt bei der Oxydation Essigsäure $C_4H_4O_2$; das Atomgewicht der Buttersäure ist nach der Zusammensetzung der buttersauren Salze mit grosser Sicherheit festgestellt. — Es giebt eine sehr grosse Zahl Kohlenwasserstoffe, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung (85,7 Procent Kohlenstoff und 14,3 Procent Wasserstoff) die grösste Ungleichartigkeit in den physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigen; sie haben Formeln und Atomgewichte, welche zueinander in einfachen Verhältnissen stehen: das Aethylen oder ölbildende Gas C_4H_4, das Propylen C_6H_6, das Butylen C_8H_8, das Amylen $C_{10}H_{10}$ u. s. f. Die durch diese Formeln ausgedrückten Mengen derselben verbinden sich mit 2 At. Chlor oder 2 At. Brom; das Aethylen C_4H_4 giebt bei Einwirkung auf Schwefelsäure Aethylätherschwefelsäure, durch deren Zersetzung sich Weingeist $C_4H_6O_2$ darstellen lässt, während das Propylen C_6H_6 mit Schwefelsäure Propylätherschwefelsäure bildet, die bei ihrer Zersetzung Propylalkohol $C_6H_8O_2$ giebt. Nach ihrem chemischen Verhalten, nach den Einwirkungsproducten, welche sie geben, kommen also allerdings diesen Kohlenwasserstoffen verschiedene Formeln und verschiedene Atom- oder Aequivalentgewichte zu.

Die **isomeren** Körper im engeren Sinne des Wortes sind solche, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung gleiches Atomgewicht und gleiche empirische Formel haben, ohne dass die Verschiedenheiten ihrer Eigenschaften durch Beilegung verschiedener rationeller Formeln erklärt werden könnten. Die Phosphorsäure hat als gewöhnliche, als Pyro- und als Metaphosphorsäure die Formel PO_5. Viele flüchtige Oele, welche nach der Formel $C_{20}H_{16}$ zusammengesetzt sind, zeigen sich nicht nur nach physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, specifisches Gewicht, Einwirkung auf das polarisirte Licht z. B.) verschieden, sondern auch in chemischer Beziehung, z. B. hinsichtlich ihrer Verbindung mit Chlorwasserstoff. Es ist für die isomeren Körper im engeren Sinne des Wortes am wenigsten gelungen, eine befriedigende Erklärung ihres verschiedenen chemischen Verhaltens zu geben.

Die Verschiedenheiten in den Eigenschaften, welche sich bei Körpern von gleicher Zusammensetzung zeigen können, sind entweder der Art, dass hauptsächlich in den physikalischen Eigenschaften Unterschiede hervortreten, oder der Art, dass das ganze chemische Verhalten ein anderes ist. Man unterscheidet häufig die ersteren Fälle als solche, wo eine und dieselbe Substanz im chemischen Sinne sich in mehreren **Modificationen** zeige; die letzteren als solche, wo die Existenz **isomerer** Verbindun-

gen, vom chemischen Gesichtspunkte aus zu unterscheidender Substanzen, sich kund thue. Man unterscheidet z. B. den Kalkspath und den Arragonit als wesentlich verschieden krystallisirte Modificationen des kohlensauren Kalks, man unterscheidet die amorphe Modification des Schwefels von der krystallinischen, der rhombischen und der monoklinometrischen Modification des Schwefels; aber man nimmt hier immer, im chemischen Sinne, dieselbe Substanz in den verschiedenen Modificationen an. Im Gegensatz dazu betrachtet man Buttersäure, essigsaures Aethyl und propionsaures Methyl nicht als blosse Modificationen einer und derselben chemischen Substanz, sondern als wesentlich verschiedene chemische Substanzen. Dieser Unterscheidung der Modificationen Eines Körpers von mehreren isomeren Substanzen liegt eine jetzt noch vielfach angenommene Ansicht über die Ursache der beiden Arten von Verschiedenheiten zu Grunde, aber jene Unterscheidung lässt sich nicht streng durchführen und der theoretischen Ansicht selbst lassen sich erhebliche Widersprüche entgegensetzen.

Man glaubte nämlich, bei blossen Modificationen derselben Substanz seien die Atome ganz gleichartig (in den zusammengesetzten Atomen einer Verbindung seien z. B. bei den verschiedenen Modificationen derselben die elementaren Atome ganz in derselben Weise zu näheren Bestandtheilen gruppirt); nur in der Art der Anordnung der Atome, wie diese aneinander gelagert sind, sei ein Unterschied. Bei amorphem Zucker seien z. B. die Atome ohne bestimmte Ordnung aneinander liegend, bei krystallisirtem seien dieselben Atome nach bestimmtem Symmetriegesetz regelmässig aneinander gelagert. Dieselben Atome von kohlensaurem Kalk können, nach einem oder nach einem anderen Symmetriegesetz sich aneinander lagernd, rhombische Krystalle von Arragonit oder rhomboëdrische von Kalkspath hervorbringen. Bei regelloser Aneinanderlagerung der Atome, wie sie im amorphen Zustande anzunehmen sei, werde der Raum weniger vollständig erfüllt, als bei regelmässiger Aneinanderfügung, im krystallinischen Zustande; daher das geringere specifische Gewicht, welches im Allgemeinen der amorphen Modification eines Körpers im Vergleich mit der krystallinischen zukommt. Diese geringere Dichtigkeit der amorphen Modification lasse sie auch der Einwirkung chemischer Agentien im Allgemeinen geringeren Widerstand entgegensetzen, als es bei der krystallinischen der Fall ist. — Bei den isomeren Substanzen habe man hingegen innerhalb der einzelnen Atome schon Verschiedenheiten anzunehmen, wie dieselben elementaren Atome zu näheren Bestandtheilen des zusammengesetzten Atoms gruppirt seien; in einem Atome basisch-schwefligsauren Quecksilberoxyds z. B. eine andere Gruppirung der elementaren Atome zu näheren Bestandtheilen des zusammengesetzten Atoms, als in einem Atome des isomeren schwefelsauren Quecksilberoxyduls.

Nach dieser Betrachtungsweise wäre bei den blossen Modificationen die Art der Aneinanderlagerung der Atome das Ursächliche für alle Verschiedenheiten, welche bei den Modificationen derselben Substanz wahr-

genommen werden. Diese Auffassung giebt ein gutes Bild für viele hierhergehörige Thatsachen ab, und findet in manchen anderen Erfahrungen eine Stütze. Die geringere Dichtigkeit, welche ein amorpher Körper im Vergleich mit einem krystallisirten hat, kann man sich allerdings als die Einwirkung chemischer Agentien unterstützend denken; es ist bekannt, dass eine Aufhebung des Zusammenhangs grösserer Theile eines Körpers, ja die blosse Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit desselben Körpers ihn in Beziehung auf die chemische Einwirkung anderer Körper wesentlich verändern kann (das nämliche Mineral wird manchmal fein gepulvert von Salzsäure vollständig zersetzt, welche auf grössere Stücke desselben nur wenig einwirkt; Glas, welches mit polirter Oberfläche der Einwirkung von Kalilauge widersteht, wird bei matter Oberfläche bald von derselben angegriffen). Aber nach dieser Auffassung müssten mit der Aufhebung der Aneinanderlagerung der Atome im festen Zustande, mit der Ueberführung einer Substanz aus dem letzteren in den flüssigen, auch alle Ungleichartigkeiten aufhören, durch welche sich blosse Modificationen derselben Substanz unterscheiden. Dies ist aber, wenn auch oft, doch keineswegs stets der Fall; amorphe arsenige Säure ist noch in der salzsauren Lösung von der krystallinischen verschieden, sofern erstere bei dem Krystallisiren Licht entwickelt, letztere aber nicht; mit dem schwefelsauren Kali ist dasselbe der Fall; verschieden krystallisirte Modificationen eines und desselben Salzes können verschiedene Löslichkeit in Wasser zeigen (vgl. S. 696), also noch in dieser Lösung verschieden sein. Hiernach erscheint es allerdings als möglich, dass das rothe Jodquecksilber als solches und das gelbe Jodquecksilber als solches sublimirt werden können, d. h. dass der Unterschied beider Modificationen auch noch im Dampfzustande fortdauert. Diese Thatsachen zeigen, dass das Amorph- oder Krystallinischsein, oder das Krystallisiren in einer oder der anderen von mehreren wesentlich verschiedenen Formen nicht die Ursache ist von den Verschiedenheiten in anderen Eigenschaften derselben Substanz, sondern nur eine von den vielfachen Verschiedenheiten in den Eigenschaften, welche bei gleicher Zusammensetzung existiren können, ohne dass die Ursache dieser Verschiedenheiten genauer bekannt wäre.

Einzelne Chemiker fassen die Modificationen derselben Substanz so auf, wie wenn sie zwar in quantitativer Beziehung gleich zusammengesetzt wären, aber nicht in qualitativer; sie nehmen an, einer der Bestandtheile könne in den verschiedenen Modificationen in verschiedenem Zustande, mit verschiedenen Eigenschaften, enthalten sein. In der That kann auch ein und dasselbe Element verschiedene Eigenschaften zeigen, unter Umständen, wo eine verschiedene Aneinanderlagerung der Atome nicht als Ursache dieser Erfahrung gedacht werden kann. Wenn man auch für das durch Reduction des Fluorsiliciums mittelst Kaliums erhaltene, leicht entzündliche und in Flusssäure leicht lösliche Silicium annehmen kann, es sei ein amorpher Körper, und für das geglühte, welches fast un-

entzündlich und in Flusssäure unlöslich ist, die Annahme früher*) als zulässig erscheinen konnte, es sei krystallinisch, oder wenn man auch für die verschiedenen Eigenschaften des Schwefels in seinen verschiedenen Zuständen die verschiedene Art der Aneinanderlagerung der Atome als Ursache betrachten könnte — so lässt sich dieses doch nicht für gasförmige Körper, wie Sauerstoff oder Chlor, durchführen. Durch die fortgesetzte Einwirkung elektrischer Funken wird der geruchlose, aus feuchtem Jodkalium das Jod nicht abscheidende, feuchtes Silber nicht oxydirende gewöhnliche Sauerstoff zu einer stark riechenden Gasart, welche sofort Jod aus feuchtem Jodkalium ausscheidet und feuchtes Silber oxydirt; es ist völlig unerklärt, auf was diese Umwandlung bei derselben unzerlegbaren Substanz und bei Beibehaltung des Gaszustandes (so dass also von einer Verschiedenartigkeit der Aneinanderlagerung der Atome kaum die Rede sein kann) beruht. Das bei Abschluss des Sonnenlichtes bereitete Chlorgas verbindet sich nach dem Mischen mit Wasserstoffgas bei Abschluss der Sonnenstrahlen nicht mit demselben; aber durch Einwirkung des Sonnenlichtes erhält das Chlorgas das Vermögen, sich dann auch im Dunkeln mit Wasserstoff alsbald zu Chlorwasserstoff zu vereinigen. Das Statthaben solcher verschiedener Zustände bei derselben elementaren Substanz ist als Allotropie (ungleichartige Beschaffenheit) bezeichnet worden; sogenannte allotropische Modificationen sind für mehrere Elemente nachgewiesen worden. Viele Chemiker sind nun der Ansicht, dass die verschiedenen allotropischen Modificationen desselben Elementes, nach demselben Verhältniss mit anderen Elementen sich vereinigend, Verbindungen von gleicher quantitativer Zusammensetzung hervorbringen können, welche sich wegen der ungleichen qualitativen Zusammensetzung (wegen des Gehalts der einen Verbindung an der einen Modification eines Elementes, der anderen Verbindung an der anderen Modification desselben Elementes) physikalisch und chemisch verschieden verhalten. Die verschiedenen Modificationen der Kieselsäure z. B. erklärte man dann so, in der löslichen (s. g. amorphen) sei das leicht verbrennbare und leicht lösliche Silicium, in der unlöslichen (der krystallisirten) das schwer verbrennbare und schwer lösliche Silicium enthalten. In dem unlöslichen geglühten Chromoxyd sei eine andere Modification des Chroms als Bestandtheil anzunehmen, als in dem löslichen ungeglühten, und die Annahme dieser zwei Modificationen des Chroms, welche sich beide mit denselben Substanzen nach demselben Verhältniss zu verschiedenartigen Verbindungen vereinigen können, erkläre auch, wesshalb es ein in Was-

*) Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass das stärker geglühte Silicium auch als amorphes zu betrachten ist, aber wohl als dichteres, und dass es zu dem leicht entzündlichen Silicium etwa in derselben Beziehung steht, wie schwer verbrennliche dichte amorphe Kohle zu leicht verbrennlicher lockerer. Aber auch wirklich krystallinische Modificationen des Siliciums, welche unter denen der Kohle dem Graphit und dem Diamant vergleichbar sind, sind dargestellt worden.

ser unlösliches und ein in Wasser leicht lösliches Chlorchrom (beide Verbindungen sind Cr_2Cl_3) giebt.

Nach den verschiedenen Betrachtungsweisen, welche im Vorhergehenden dargelegt wurden, wären folgende Fälle zu unterscheiden, wo bei gleicher Zusammensetzung Verschiedenheit in den Eigenschaften sich zeigen könne: 1) Allotropische Zustände bei Elementen, wo die Ursache der Verschiedenheit in den Eigenschaften, mindestens für gasförmige Elemente, unbekannt ist. 2) Modificationen derselben Substanz, beruhend auf verschiedener Aneinanderlagerung der Atome derselben. 3) Modificationen derselben Substanz, deren Existenz darauf beruht, dass sie denselben Bestandtheil in verschiedenen allotropischen Zuständen in sich enthalten. 4) Isomerie im engeren Sinne des Wortes bei Verbindungen von gleichem Atomgewichte, wo eine Verschiedenheit in der rationellen Zusammensetzung nicht anzunehmen ist und auch die Anhaltspunkte mangeln, einen Gehalt an demselben Bestandtheil in allotropischen Zuständen anzunehmen; auch für diesen Fall fehlt jede Erklärung. 5) Polymerie bei Verbindungen von ungleichem Atomgewichte. 6) Metamerie bei Verbindungen von gleichem Atomgewicht aber verschiedenen näheren Bestandtheilen. Manchmal kann es unsicher sein, zu welchem unter mehreren Fällen (namentlich den unter 2), 3) und 4) aufgezählten) das Vorkommen verschiedener Eigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung zu rechnen sei; die Unterscheidung der blossen Modificationen einer und derselben Substanz im chemischen Sinne von isomeren Verbindungen, chemisch verschiedenen Substanzen, ist oft sehr unsicher, wie es auch die Theorie der Lehre von den Modificationen und von der Isomerie überhaupt ist.

Zu den Schwierigkeiten, diese Lehre fester zu begründen, sind in der letzteren Zeit noch neue gekommen: die Erkenntniss der Existenz von Verbindungen, welche bei fast gleicher Krystallform verschiedene physikalische und auch oft verschiedene chemische Eigenschaften haben. Chlorsaures Natron z. B. krystallisirt in den auf S. 48 in Fig. 116 und 117 dargestellten beiden Formen, welche nicht congruente hemiëdrische sind, und wirkt in ihnen auf die Polarisationsebene des Lichtes verschieden, sie in ganz entgegengesetztem Sinne drehend, ein; die Auflösung der beiden Arten von Krystallen zeigt indessen keinen Unterschied, und man betrachtet auch das chlorsaure Natron in jeder dieser beiden Arten von Krystallen als eine und dieselbe Substanz im chemischen Sinne. Ebenso betrachtet man die Kieselsäure im Quarz stets als dieselbe Substanz im chemischen Sinne, mag der Quarz nun die in Fig. 128 oder Fig. 129 auf Seite 52 f. dargestellte Form haben, welche beiden Formen wiederum nicht congruente hemiëdrische sind und eine ganz verschiedene Eigenschaft auf das polarisirte Licht ausüben. — Aber die optisch rechtsdrehende und die optisch linksdrehende Weinsäure und die entsprechenden Salze dieser beiden Säuren, für welche die Darstellung aus der Traubensäure und die Uebereinstimmung der Krystallformen bis

auf die Lage einzelner hemiëdrischer Flächen S. 54 ff. besprochen wurde, betrachtet man als chemisch verschiedene Körper; in Lösung verhalten sie sich optisch verschieden, und auch chemisch. Einzeln betrachtet ist zwar das chemische Verhalten der optisch-rechtsdrehenden Säure ganz übereinstimmend mit dem der optisch-linksdrehenden, aber bei dem Zusammenbringen der zwei Arten von Weinsäure entsteht eine ganz eigenthümliche Säure, die Traubensäure. Man kann hier die Unterschiede nicht bloss von einer verschiedenen Anordnung der sonst gleichen Atome in der rechtsdrehenden und in der linksdrehenden Weinsäure und den entsprechenden Salzen beider Säuren ableiten, da nicht bloss die Krystallform (das Product der Anordnung der Atome im festen Zustande) constante Verschiedenheit zeigt, sondern auch noch in den Lösungen Unterschiede bestimmt wahrnehmbar sind. — Die sogenannten optisch-verschiedenen Modificationen, welche in den meisten Fällen gleiches oder fast gleiches chemisches Verhalten zeigen und sich hauptsächlich durch die verschiedenartige Einwirkung auf das polarisirte Licht unterscheiden (wenn krystallisirt, auch durch das Auftreten und die Lage einzelner hemiëdrischer Flächen), sind jetzt noch für die Theorie der chemischen Verbindungen unerklärlich.

Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Es wurde im vorhergehenden Abschnitt (S. 691 ff.) besprochen, dass bei gleicher Zusammensetzung eine Substanz wesentlich verschiedene Krystallformen annehmen kann. Hier sollen die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform allgemeiner besprochen werden, namentlich das Auftreten gleicher Krystallform bei Körpern von verschiedener Zusammensetzung.

Im Allgemeinen haben verschiedenartig zusammengesetzte Körper verschiedene Krystallgestalt, und aus einer Lösung, welche verschiedene Salze enthält, krystallisiren diese getrennt voneinander; zuerst schiesst das schwerer lösliche Salz an, bei weiterem Verdunsten der Flüssigkeit setzen sich die Krystalle des anderen Salzes abgesondert von dem ersteren ab. So z. B. bei der Krystallisation von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium, von salpetersaurem Kali und Chlornatrium. Auch wenn die beiden Salze dieselbe Krystallform annehmen, krystallisiren sie doch gewöhnlich getrennt voneinander (so z. B. chlorsaures Natron und Chlornatrium, deren Formen beide dem regulären Systeme angehören); jeder der Krystalle enthält dann (abgesehen von mechanisch eingeschlossenen Verunreinigungen mit dem anderen Salz) nur Ein Salz.

Eine Ausnahme zeigt sich bei Körpern, welche eine ähnliche atomistische Zusammensetzung besitzen und in ihrer Löslichkeit nicht sehr verschieden sind. Solche Körper kann ein und derselbe Krystall gemischt, und zwar nach veränderlichen Mengen gemischt enthalten. Ein Krystall eines solchen Körpers wächst auch oft in einer gesättigten Lösung des anderen Salzes bei dem Abkühlen oder dem Verdunsten des Lösungsmittels gerade so fort, wie er es in einer Lösung der Substanz, aus welcher er selbst besteht, thun würde. — Eine Lösung z. B., welche Kalialaun und Ammoniakalaun enthält, giebt Krystalle, von denen ein jeder diese beiden Doppelsalze in sich enthält; und ebenso enthalten die Krystalle, welche bei dem Verdunsten einer Lösung von schwefelsaurem

Kupferoxyd und von selensaurem Kupferoxyd sich bilden, diese beiden Salze in veränderlichen Verhältnissen gemischt in sich. Ein Krystall von Kalialaun wächst auch in einer Lösung von Ammoniakalaun, ein Krystall von schwefelsaurem Kupferoxyd in einer Lösung von selensaurem Kupferoxyd ganz so fort, wie in einer Lösung seiner eigenen Substanz.

Für solche Körper, welche eine ähnliche atomistische Zusammensetzung besitzen und nach veränderlichen Verhältnissen in demselben Krystalle enthalten sein können, findet sich auch als Regel, dass sie selbst gleiche oder sehr ähnliche Krystallformen haben. Es zeigt sich dies z. B. bei den Salzen:

Salpetersaures Bleioxyd	PbO, NO_5,
Salpetersaurer Baryt	BaO, NO_5,
Salpetersaurer Strontian	SrO, NO_5;

dieselben krystallisiren in ganz gleichen regulären Formen (vorherrschend Octaëdern). — Ebenso die verschiedenen Alaune (in den sogenannten Ammoniaksalzen hat man bekanntlich die metallartige Atomgruppe $NH_4 = Am$, Ammonium, als näheren Bestandtheil anzunehmen):

Schwefels. Thonerde-Kali . .	$Al_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24HO$,
Schwefels. Thonerde-Ammoniak	$Al_2O_3, 3SO_3 + AmO, SO_3 + 24HO$,
Schwefels. Chromoxyd-Kali . .	$Cr_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24HO$,

welche gleichfalls in regulären Formen (gewöhnlich Octaëdern) krystallisiren. — Die Salze:

Schwefelsaures Nickeloxydul .	$NiO, SO_3 + 6HO$,
Selensaures Nickeloxydul . .	$NiO, SeO_3 + 6HO$,
Selensaures Zinkoxyd . . .	$ZnO, SeO_3 + 6HO$,

krystallisiren in denselben quadratischen Formen, mit fast genau denselben Neigungen der Flächen zueinander, und alle mit gleicher Spaltbarkeit, welche sehr deutlich rechtwinklig gegen die Hauptaxe stattfindet. — Die Salze:

Schwefelsaures Zinkoxyd . . .	$ZnO, SO_3 + 7HO$,
Schwefelsaures Nickeloxydul . .	$NiO, SO_3 + 7HO$,
Schwefelsaure Magnesia . . .	$MgO, SO_3 + 7HO$,
Selensaure Magnesia	$MgO, SeO_3 + 7HO$,
Chromsaure Magnesia	$MgO, CrO_3 + 7HO$,

krystallisiren sämmtlich im rhombischen Systeme, in äusserst ähnlichen Formen, mit fast denselben Winkeln. — Die Salze:

Schwefelsaures Kali . .	KO, SO_3,
Selensaures Kali . . .	KO, SeO_3,
Mangansaures Kali . .	KO, MnO_3,
Chromsaures Kali . . .	KO, CrO_3,
Schwefelsaures Ammoniak	AmO, SO,

krystallisiren alle in sehr ähnlichen Formen des rhombischen Systems, mit nahezu gleichen Neigungen der Flächen zueinander, und die Krystalle aller dieser Salze zeigen Zwillingsbildung nach demselben Gesetz und Spaltbarkeit nach denselben Richtungen.

Die vorhergehenden Beispiele zeigen hinlänglich, wie mit gleicher atomistischer Zusammensetzung (ähnlicher atomistischer Formel) gleiche oder höchst ähnliche Krystallform oft zusammen vorkommt. Man nennt solche Körper, welche bei gleicher atomistischer Zusammensetzung gleiche Krystallform haben, isomorphe Körper.

Isomorphe Körper können nach veränderlichen Verhältnissen ein homogenes Ganze, die Substanz eines Krystalls, bilden. Man kann solche Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen betrachten als aus den isomorphen Verbindungen selbst gebildet, oder als eine Verbindung, in welcher ein näherer oder ein entfernter Bestandtheil theilweise durch eine, theilweise durch eine andere Substanz repräsentirt wird. Die Zusammensetzung eines rhombischen Krystalls, welcher schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaure Magnesia mit Wasser verbunden enthält, kann man betrachten als:

$$\left.\begin{matrix} ZnO, SO_3 + 7\,HO \\ MgO, SO_3 + 7\,HO \end{matrix}\right\} \text{ oder } \left.\begin{matrix} ZnO, SO_3 \\ MgO, SO_3 \end{matrix}\right\} + 7\,HO,$$

$$\text{oder } \left.\begin{matrix} ZnO \\ MgO \end{matrix}\right\}, SO_3 + 7\,HO \text{ oder } \left.\begin{matrix} Zn \\ Mg \end{matrix}\right\} O, SO_3 + 7\,HO.$$

wo die Klammer immer die Substanzen zusammenfasst, welche sich zu 1 Aequivalentgewicht einer gemischt-zusammengesetzten Substanz vereinigen. Nach jeder der letzteren Betrachtungsweisen hätte man eine Verbindung nach bestimmten Aequivalentverhältnissen, wo der eine Bestandtheil aus zwei Substanzen nach veränderlichen Verhältnissen zusammengesetzt ist. Wir haben S. 654 ff. betrachtet, wie diese Auffassung, dass mehrere Substanzen zusammen Einen Bestandtheil in Beziehung auf die Aequivalentzusammensetzung constituiren können, Licht verbreitet hat über die gleiche Aequivalentzusammensetzung im Aeusseren höchst ähnlicher Verbindungen, welche ganz unähnlich zusammengesetzt zu sein schienen, so lange man nur die Procentgehalte an den verschiedenen Substanzen betrachtete.

Die Mischungen isomorpher Substanzen haben im Allgemeinen die Krystallform der letzteren; meistens zeigen sich an ihnen einfachere Formen (geringere Mannigfaltigkeit in den vorkommenden Flächen), als an den ungemischten Substanzen; die Winkel an den Krystallen der Mischungen liegen zwischen denen der dieselben zusammensetzenden isomorphen Substanzen. So z. B. zeigen sich an den Mischungen von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia im Allgemeinen einfachere Formen, als an jedem der reinen Salze; die Mischungen krystallisiren wie die reinen Salze, im hexagonalen System, in rhomboëdrischen Formen; bei dem reinen kohlensauren Kalk stossen die Flächen in den Endkanten des

Spaltungsrhomboëders unter 105° 5′ zusammen, bei der reinen kohlensauren Magnesia unter 107° 25′, bei den Mischungen beider unter einem Winkel, welcher, mit dem Mischungsverhältniss sich ändernd, zwischen den eben angegebenen liegt.

Wenn zwei isomorphe Verbindungen in einem Lösungsmittel sehr verschieden löslich sind, gelingt die Darstellung von Krystallen, welche sie beide in veränderlichen Verhältnissen enthalten, gewöhnlich nicht, weil von der weniger löslichen Verbindung sich alsdann fast schon Alles ausgeschieden hat, wenn die löslichere zu krystallisiren beginnt.

Die Bezeichnung isomorph (gleichgestaltig), welche man streng genommen nur wirklich gleichgestaltigen Körpern von gleicher atomistischer Zusammensetzung beizulegen hat, überträgt man häufig auch auf die entsprechenden Bestandtheile dieser Verbindungen. Die nächste Veranlassung dazu gab, dass in der That in vielen Fällen für die entsprechenden Bestandtheile isomorpher Verbindung sich wiederum Isomorphismus nachweisen lässt. Isomorph sind z. B. die natürlich vorkommenden, in Formen des regulären Systems krystallisirenden Verbindungen

Zeilanit FeO, Al_2O_3; Chromeisen FeO, Cr_2O_3; Magneteisen FeO, Fe_2O_3.

Die entsprechenden Bestandtheile:

Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3,

welche entweder in der Natur krystallisirt vorkommen oder künstlich in Krystallen dargestellt werden können, sind wirklich isomorph; sie krystallisiren alle in rhomboëdrischen, unter sich äusserst ähnlichen Formen. Man geht nun noch einen Schritt weiter, und nennt die entsprechenden Bestandtheile der letzteren isomorphen Substanzen — nämlich Aluminium, Chrom und Eisen — selbst isomorph, obgleich über die Krystallform derselben, mit Ausnahme des Eisens, nichts Sicheres bekannt ist.

Isomorph, in fast gleichen rhomboëdrischen Formen krystallisirend, sind die als dunkles und lichtes Rothgültigerz bezeichneten, natürlich vorkommenden Verbindungen

$3 AgS, SbS_3$ und $3 AgS, AsS_3$.

Die entsprechenden Bestandtheile

SbS_3 und AsS_3

krystallisiren auch in demselben (dem rhombischen) System, und wenn auch die an ihnen gewöhnlich vorkommenden Formen nicht ganz ähnlich sind, lassen sie sich doch krystallographisch aufeinander beziehen, so dass man allerdings ihren Isomorphismus annehmen kann. Die entsprechenden Bestandtheile dieser Verbindungen

Sb und As

krystallisiren in äusserst ähnlichen rhomboëdrischen Formen und ihre Krystalle haben die Winkel so annähernd gleich und verhalten sich in Beziehung auf Spaltbarkeit und Zwillingsbildung so übereinstimmend, dass man auch für sie den Isomorphismus als bewiesen ansehen muss.

In anderen Fällen aber bestätigt die Beobachtung solche Schluss-

folgerungen nicht. Isomorph sind z. B. die rhombisch krystallisirenden Verbindungen

$MgO, SO_3 + 7 HO$; $NiO, SO_3 + 7 HO$; $ZnO, SO_3 + 7 HO$;

aber die entsprechenden Bestandtheile

MgO, NiO, ZnO,

sind nicht sämmtlich gleichgestaltig, sondern für die Magnesia und das Nickeloxydul ist reguläre Krystallform nachgewiesen worden, für das Zinkoxyd hingegen hexagonale. Doch nennt man diese drei Basen gewöhnlich isomorphe. — Ebenso nennt man Phosphor und Arsen isomorphe Körper, obgleich sie selbst nicht gleichgestaltig sind (der Phosphor krystallisirt in regulären, das Arsen in rhomboëdrischen Formen); man deutet damit an, dass die analogen Verbindungen des Arsens und des Phosphors in der Regel bei gleicher atomistischer Zusammensetzung auch gleichgestaltig sind.

Man hat hiernach zweierlei Bedeutungen des Wortes isomorph zu unterscheiden, welche nebeneinander gebraucht werden. Isomorphe Körper im strengen Sinn des Wortes sind solche, welche wirklich bei gleicher atomistischer Constitution gleiche oder nahezu gleiche Krystallform haben. Isomorphe Körper nennt man aber auch oft diejenigen, welche, ohne dass sie selbst gleiche Krystallform haben, in wirklich isomorphe Verbindungen als entsprechende Bestandtheile eingehen.

In dem letzteren Sinne spricht man gewöhnlich von isomorphen Elementen; denn nur von den wenigsten Elementen kennt man die Krystallform durch directe Beobachtung. Wenn man die Elemente in Gruppen eintheilt, deren Glieder durch Isomorphismus verknüpft seien, so bezieht sich dies nur darauf, dass die analogen Verbindungen der Glieder jeder Gruppe häufig isomorph sind.

Nützlich ist eine Kenntniss dieser Gruppen. Die wichtigsten sind:

1) Schwefel, Selen, Mangan, Chrom. — Schon die einfacheren Verbindungen von Schwefel und Selen sind häufig isomorph, so z. B. PbS und $PbSe$, AgS und $AgSe$. Die vier genannten Elemente werden als isomorph betrachtet, weil die analog zusammengesetzten Verbindungen ihrer Säuren (SO_3, SeO_3, MnO_3 und CrO_3) mit derselben Base gewöhnlich isomorph sind. Hinsichtlich des Isomorphismus von Mangan und Chrom vergl. auch unter 3).

2) Magnesium, Calcium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Kupfer werden gewöhnlich als die isomorphen Metalle der Magnesiumgruppe bezeichnet. Die meisten von ihnen bilden mit Sauerstoff und Kohlensäure isomorphe Verbindungen von der Formel MeO, CO_2 und rhomboëdrischer Form und Spaltbarkeit, und an den Spaltungsrhomboëdern sind die Winkel sehr annähernd gleich. Alle diese Metalle (nur für das Calcium fehlt noch der directe Beweis) bilden mit Sauerstoff und Schwefelsäure und weiter mit schwefelsaurem Kali (oder schwefelsaurem Ammoniak) und Wasser vereinigt Doppelsalze von der allgemeinen Formel $MeO, SO_3 + KO, SO_3 + 6 HO$, deren monoklino-

metrische Krystalle äusserst ähnlich sind. Auch viele einfachere Verbindungen dieser Metalle sind wirklich gleichgestaltig; $Mg\,O$ und $Ni\,O$ zeigen dieselbe Krystallform (nicht aber $Zn\,O$, vergl. S. 712), $Mn\,S_2$ krystallisirt in denselben Formen wie der Eisenkies $Fe\,S_2$, u. s. w.

3) Mangan und Eisen stehen in einer anderen Gruppe mit Chrom und Aluminium zusammen. In die vorhergehende gehören sie namentlich nach der Krystallform ihrer Oxydulverbindungen, in diese nach der Krystallform ihrer Oxydverbindungen. $Fe_2\,O_3$, $Cr_2\,O_3$ und und $Al_2\,O_3$ haben nachgewiesener Maassen gleiche (rhomboëdrische) Krystallform ($Mn_2\,O_3$ ist natürlich vorkommend quadratisch krystallisirt beobachtet); sie geben mit Basen $Me\,O$ die isomorphe (durch reguläre Krystallform charakterisirte) Gruppe der sogenannten Spinelle, mit der allgemeinen Formel MeO, $Me_2\,O_3$, z. B. FeO, $Fe_2\,O_3$, FeO, $Cr_2\,O_3$, MgO, $Al_2\,O_3$ u. s. w. (Auch das Titan betrachtet man manchmal als mit diesen Metallen isomorph, weil das Eisenoxyd $Fe_2\,O_3$ mit dem titansauren Eisenoxydul $Fe\,O$, $Ti\,O_2 = FeTiO_3$ gleichgestaltig ist.) Jene Metalle geben als Oxyde mit Schwefelsäure, schwefelsaurem Alkali ($Alk\,O$, SO_3) und Wasser verbunden die sogenannten Alaune, regulär krystallisirende Doppelsalze von der allgemeinen Formel

$$Me_2\,O_3,\ 3\,SO_3 + Alk\,O,\ SO_3 + 24\,HO,$$

worin Me_2O_3 durch $Al_2\,O_3$, $Fe_2\,O_3$, $Cr_2\,O_3$ oder $Mn_2\,O_3$ vertreten sein kann; und noch bei mehreren anderen Verbindungen dieser Metalle zeigt sich Isomorphismus.

4) Calcium steht noch in einer Gruppe mit Strontium, Baryum und Blei zusammen. Die kohlensauren Salze dieser Metalle (der kohlensaure Kalk als Arragonit) krystallisiren z. B. in sehr ähnlichen rhombischen Formen. Die Verbindungen CaO, WO_3 und PbO, WO_3 krystallisiren in quadratischen Formen, welche einfach beziehbar aufeinander und als isomorphe zu betrachten sind. Die wasserfreien schwefelsauren Salze von Strontium, Baryum und Blei krystallisiren gleichgestaltig (in rhombischen Formen; die Form des wasserfreien schwefelsauren Kalks ist zwar auch rhombisch, lässt sich jedoch nicht ungezwungen auf die der ebengenannten schwefelsauren Salze einfach beziehen); ebenso die wasserfreien salpetersauren Salze von Strontium, Baryum und Blei (in regulären Formen), u. a.

5) Wolfram und Molybdän betrachtet man als isomorph; die Verbindungen PbO, WO_3 und PbO, MoO_3 krystallisiren gleichgestaltig (in quadratischen Formen).

6) Zinn und Titan betrachtet man als isomorph. $Sn\,O_2$ (als Zinnstein) hat nahe übereinstimmende quadratische Krystallform mit $Ti\,O_2$ (als Rutil); über die Krystallformen dieser Verbindungen vergl. auch S. 716. Dass das Titan auch als isomorph mit Eisen u. a. betrachtet wird, wurde unter 3) erinnert.

7) Palladium, Platin, Iridium und Osmium werden als isomorph betrachtet, weil die Verbindungen ihrer Chloride $Me\,Cl_2$ mit

Chlorkalium oder Chlorammonium (z. B. $KCl + PtCl_2$ und $KCl + IrCl_2$) gleichgestaltet (regulär krystallisirend) sind. (Auch die entsprechende Verbindung des Zinns $KCl + SnCl_2$ hat diese Krystallform, ohne dass indessen das Zinn als mit den genannten Metallen isomorph betrachtet würde.)

8) Kalium und Ammonium (welche letztere Substanz, NH_4, sich dem Kalium hinsichtlich der Bildung von Verbindungen ganz analog verhält) werden als isomorph betrachtet; die entsprechenden Verbindungen beider Substanzen sind in der That im Allgemeinen gleichgestaltet. Seltener zeigen die Verbindungen des Natriums Isomorphismus mit denen von Kalium und Ammonium. Das salpetersaure Kali ist zwar in einer Modification rhomboëdrisch krystallisirt (vergl. S. 698), und diese Krystalle scheinen der Form nach mit denen des salpetersauren Natrons übereinzukommen, aber die rhomboëdrische Modification des salpetersauren Kalis konnte bis jetzt nur vorübergehend beobachtet werden. Die einfacheren Verbindungen des Kaliums krystallisiren im Allgemeinen in anderen Formen, als die entsprechenden des Natriums; in complicirteren Verbindungen, z. B. dem Kali-Alaun und dem Natron-Alaun, oder dem Kali-Feldspath und dem Natron-Feldspath, können sich aber allerdings beide Substanzen ohne alle oder ohne grosse Veränderung in der Krystallform vertreten.

9) Das Natrium und das Silber betrachtet man als isomorph; die Chlorverbindungen beider Metalle sind gleichgestaltet (regulär), ebenso die schwefelsauren und die selensauren Salze derselben (rhombisch). In vielen Fällen sind indess, bei ganz gleicher atomistischer Zusammensetzung, die Natrium- und die Silberverbindungen wesentlich verschieden krystallisirt. (Salpetersaures Natron krystallisirt im hexagonalen, salpetersaures Silberoxyd im rhombischen System.)

10) Der Isomorphismus von Silber und Gold ergiebt sich daraus, dass beide Metalle nach veränderlichen Verhältnissen Krystalle von derselben Form (reguläre Krystalle) zusammensetzen, wie jedes einzelne in reinem Zustand; die Verbindungen dieser Elemente mit derselben anderen Substanz haben im Allgemeinen ungleiche atomistische Zusammensetzung und bei ihnen ergiebt sich somit kein Isomorphismus.

11) Phosphor, Arsen und Antimon betrachtet man als Eine Gruppe isomorpher Elemente bildend. Im freien Zustande sind nur Arsen und Antimon gleichgestaltet, beide nämlich rhomboëdrisch krystallisirend; die Krystalle des Phosphors sind regulär. Den Isomorphismus von Phosphor und Arsen nimmt man hauptsächlich wegen des Isomorphismus an, welchen die Salze der (gewöhnlichen) Phosphorsäure und der Arsensäure bei gleicher atomistischer Zusammensetzung in der Regel zeigen. Arsen und Antimon zeigen in ihren Oxyden, ihren Schwefelverbindungen und den weiteren Verbindungen der letzteren mit anderen Schwefelmetallen sehr häufig Isomorphismus.

12) Jod, Brom und Chlor zeigen in ihren einfacheren Verbindungen häufig Isomorphismus. Die Verbindungen NaI, $NaBr$ und

$NaCl$ z. B. sind isomorph (regulär krystallisirend), und die Hydrate dieser Verbindungen, $NaI + 4HO$, $NaBr + 4HO$ und $NaCl + 4HO$ sind wiederum isomorph (in übereinstimmenden monoklinometrischen Formen krystallisirend). Auch mehrere analog constituirte Salze der Chlorsäure ClO_5 und der Bromsäure BrO_5 sind isomorph. — Nur für wenige Verbindungen des Fluors zeigt sich Isomorphismus mit entsprechenden der vorgenannten Elemente; für einfachere Verbindungen des Cyans ist auch Gleichgestaltigkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Jods, Broms und Chlors nachgewiesen.

Man sieht leicht ein, dass man darin vorsichtig sein muss, aus dem Isomorphismus von Verbindungen auf den der entsprechenden Bestandtheile zu schliessen, und dass die auf solche Schlussfolgerungen gegründete Eintheilung der Elemente in Gruppen sogenannter isomorpher Elemente eine etwas unsichere ist. Denn bei consequenter Anwendung dieser Art zu schliessen müsste man fast für alle Elemente Isomorphismus annehmen, womit eine Eintheilung derselben wieder aufgehoben würde. Unter den oben aufgezählten Gruppen würden z. B. die 1), 2) und 3) durch das Mangan, die 2) und 4) durch das Calcium, die 3) und 6) durch das Titan verbunden, und für alle in diesen Gruppen genannten Elemente könnte man den Isomorphismus als indirect bewiesen betrachten. Die oben angegebenen Gruppen sind nützlich, um sich zu merken, die Verbindungen welcher Elemente vorzugsweise häufig isomorph sind, aber man muss nicht den Isomorphismus aller Glieder Einer Gruppe als bewiesen ansehen.

Die Erkenntniss, dass sehr häufig Verbindungen von gleicher atomistischer Constitution auch gleiche oder annähernd gleiche Krystallform zeigen, muss man nicht so auffassen, als ob gleiche atomistische Constitution bei Verbindungen nothwendig auch Gleichheit der Krystallform bedinge. Dieses findet in einer sehr grossen Zahl von Fällen nicht statt. Chromsaures Bleioxyd und molybdänsaures Bleioxyd haben z. B. gleiche atomistische Constitution, PbO, CrO_3 und PbO, MoO_3, und doch krystallisirt das erstere im monoklinometrischen, das letztere im quadratischen System; beide Formen sind ganz verschieden. Selbst analoge Verbindungen, deren entsprechende Bestandtheile gewöhnlich isomorph sind, zeigen manchmal wesentlich verschiedene Krystallformen: so krystallisiren bromsaures Kali KO, BrO_5 und jodsaures Ammoniak AmO, IO_5 regulär, chlorsaures Kali KO, ClO_5 hingegen monoklinometrisch. Schwefelsaures Kali KO, SO_3 und chromsaures Kali KO, CrO_3 krystallisiren isomorph in denselben Formen des rhombischen Systems; aber schwefelsaures Bleioxyd PbO, SO_3 krystallisirt in Formen des rhombischen Systems, während chromsaures Bleioxyd PbO, CrO_3 ganz anders, in Form des monoklinometrischen Systems, krystallisirt.

In einzelnen Fällen hat sich gleiche Krystallform für gleiche atomistische Zusammensetzung nachträglich ergeben. So war z. B. lange

Zeit die arsenige Säure $As O_3$ nur in regulären Krystallen, das Antimonoxyd $Sb O_3$ nur in rhombischen Krystallen (den Formen des Weissspiessglanzerzes) bekannt. Später erst wurde wahrgenommen, dass die arsenige Säure bei der Sublimation neben regulären Octaëdern manchmal auch die rhombischen Formen des Weissspiessglanzerzes zeigt, und dass dieselbe rhombische Form sich auch an den Krystallen zeigen kann, welche aus einer Lösung von arseniger Säure in Kali nach dem Verdünnen derselben sich allmälig abscheiden; andererseits fand man, dass das Antimonoxyd manchmal statt in rhombischen Prismen oder neben denselben auch in regulären Krystallen sublimiren kann, und später hat man es auch natürlich vorkommend in regulären Krystallen gefunden (Senarmontit). Während früher bei arseniger Säure und Antimonoxyd der Isomorphismus ganz zu fehlen schien, ist er jetzt zweimal erkannt; beide Substanzen sind dimorph, und die zwei wesentlich verschiedenen Krystallformen sind bei beiden Substanzen dieselben. Solche Substanzen nennt man i s o d i m o r p h. — Für das Zinnoxyd $Sn O_2$ war lange Zeit nur die quadratische Krystallform (die des Zinnsteins) bekannt, welche mit der der Titansäure $Ti O_2$ als Rutil übereinstimmt; wäre die Titansäure nur in der Form des Anatases oder der des Brookits (vergl. S. 694) bekannt gewesen, so hätte auch hier der Isomorphismus gefehlt, obgleich gleiche atomistische Constitution nachgewiesen war. Später erkannte man, dass das Zinnoxyd, wenn es aus Zinnchlorid durch Wasserdämpfe in der Glühhitze gebildet wird, die rhombische Krystallform des Brookits annimmt; von den drei Formen, welche die Titansäure (als Rutil, als Anatas und als Brookit) annehmen kann, sind zwei als auch bei dem Zinnoxyd auftretend nachgewiesen; es wird damit allerdings wahrscheinlich, dass das Zinnoxyd, wie die Titansäure, trimorph sei, und man später es auch noch in der Form des Anatases kennen lernen werde.

Der allgemeinen Formel für gewässerte schwefelsaure Salze der sogenannten Metalle aus der Magnesiumgruppe (vergl. S. 712): $Me O . S O_3 + 7 HO$, sind bis jetzt zwei wesentlich verschiedene Krystallformen als zukommend erkannt worden: rhombische bei dem Nickelsalz, dem Zinksalz und dem Magnesiasalz, monoklinometrische bei dem Eisensalz, dem Kobaltsalz und dem Mangansalz. Die Möglichkeit eines Dimorphismus für jedes dieser Salze lässt sich nicht leugnen. Mischungen rhombisch krystallisirender Salze krystallisiren in rhombischen, und Mischungen monoklinometrisch krystallisirender in monoklinometrischen Krystallen; Mischungen, welche Salze enthalten, die für sich in verschiedenen Systemen krystallisiren, können je nach dem Mengenverhältniss der Bestandtheile in dem einen oder in dem anderen System krystallisirt sein.

Man hat die Ansicht aufgestellt, dass allerdings gleiche atomistische Zusammensetzung immer gleiche Krystallform bedinge, und wenn dies so häufig widerlegt erscheine, so sei der Grund, dass die verglichenen

Verbindungen dimorphe oder trimorphe seien, und dass wir bis jetzt bei der einen nur die eine, und bei der anderen nur die andere der krystallinischen Modificationen kennen. Man muss aber dann für die meisten Substanzen alle möglichen Krystallformen als ihnen zukommend und als indirect nachgewiesen anerkennen, und der consequente Schluss aus jener Ansicht ist, jeder Zusammensetzung könne jede Krystallform zukommen. Eine Beziehung zwischen Zusammensetzung und Krystallform ist dann wohl nicht mehr nachzuweisen, und es ist besser, im Allgemeinen nicht über die Grenzen der Beobachtung hinauszugehen: kennen zu lernen, wo bei gleicher atomistischer Zusammensetzung gleiche Krystallform sich zeigt, ohne behaupten zu wollen, dies müsse nothwendig immer der Fall sein.

In einzelnen Fällen hat man für atomistisch ähnlich zusammengesetzte Substanzen eine Uebereinstimmung in der Form auf die Art nachweisen wollen, dass man selbst Krystallgestalten aus verschiedenen Systemen verglich. Das Eisenoxydul $Fe_3O_4 = FeO, Fe_2O_3$ krystallisirt z. B. in Regulär-Octaëdern, an welchen die Flächen in allen Kanten unter 109° 28′ zueinander geneigt sind; das Manganoxydoxydul $Mn_3O_4 = MnO, Mn_2O_3$ krystallisirt in quadratischen Pyramiden, dem Octaëder allerdings ähnlichen Formen, an welchen die Flächen in den Endkanten unter 105° 25′, in den Seitenkanten unter 117° 54′ zueinander geneigt sind. Man hat beide Krystallformen als annähernd gleichgestaltige betrachtet. — Wo bei Körpern von gleicher atomistischer Constitution die vorkommenden Formen verschiedenen Systemen angehören und in der Gestalt und den Winkeln keine Uebereinstimmung zeigen, hat man Formen abgeleitet, die nach den krystallographischen Gesetzen als mögliche betrachtet werden können, und man hat mit einer an Einer Substanz wirklich beobachteten Form eine für die andere nur als möglich abgeleitete als ähnliche verglichen. Solche Versuche haben viel Unsicheres, denn durch willkürliche Abänderung der Axendimensionen nach Verhältnissen, welche vom krystallographischen Standpunkt aus nicht unmöglich sind, lässt sich von jeder irgend beobachteten Krystallform eine ableiten, welche mit einer gewissen Krystallform einer anderen Substanz Aehnlichkeit in der Form und annähernde Uebereinstimmung in den Neigungswinkeln der Flächen ergiebt. Es wird bei solchem Versuche auch wohl zu wenig Gewicht darauf gelegt, dass nicht nur das Aussehen einer Krystallform im Allgemeinen und die Neigungswinkel der Flächen an ihr beachtenswerth sind, sondern dass das Krystallsystem, das Symmetriegesetz, nach welchem überhaupt die regelmässige Begrenzung durch Flächen statt hat, etwas ganz vorzugsweise Wichtiges ist.

In der Lehre vom Isomorphismus liegt für die Aufstellung einer Theorie, wie die Krystallform durch die atomistische Zusammensetzung bedingt ist, einerseits eine Schwierigkeit darin, dass Verbindungen von gleicher atomistischer Zusammensetzung nicht immer dieselbe Krystall-

formz eigen; andererseits erwächst jener Lehre auch daraus eine Schwierigkeit, dass mitunter Verbindungen von ganz ungleicher atomistischer Zusammensetzung auffallend übereinstimmende Krystallform zeigen.

Der eigentliche Begriff des Isomorphismus beruht auf gleicher atomistischer Constitution und gleicher Krystallform. Die Körper, welche sich nach veränderlichem Verhältniss zur Bildung eines Krystalls vereinigen oder sich in einer Verbindung ohne Aenderung der Krystallform derselben vertreten können, sind in der Regel nach ganz analogen atomistischen Formeln zusammengesetzt. Kalk CaO vertritt Magnesia MgO, Eisenoxyd Fe_2O_3 vertritt Thonerde Al_2O_3, Schwefelsäure SO_3 vertritt Selensäure SeO_3 u. s. w. Wenn Salze, welche für sich gewöhnlich mit verschiedenem Wassergehalt und verschiedener Form krystallisiren, sich zu der Bildung eines gemischt-zusammengesetzten Krystalls vereinigen, so haben sie in dieser Mischung auch gleichen Wassergehalt (nach Atomen oder Aequivalenten desselben). — Schwefelsaures Kupferoxyd krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in triklinometrischen Krystallen von der Zusammensetzung $CuO, SO_3 + 5HO$, schwefelsaures Eisenoxydul in monoklniometrischen Krystallen von der Zusammensetzung $FeO, SO_3 + 7HO$; die gemischten Krystalle, welche aus einer Lösung beider Salze in Wasser anschiessen, haben entweder (gewöhnlich) die monoklinometrische Krystallform des Eisenvitriols, und dann ist auch das in ihnen enthaltene schwefelsaure Kupferoxyd mit 7 Atomen Wasser verbunden $\left(\text{sie enthalten } \begin{matrix} FeO, SO_3 + 7HO \\ CuO, SO_3 + 7HO \end{matrix}\right)$, oder (wenn das Kupfersalz weit vorherrscht) sie haben die triklinometrische Krystallform des Kupfervitriols, und dann enthält auch das in ihnen enthaltene Eisensalz nur 5 Atome Wasser $\left(\text{die Zusammensetzung ist dann } \begin{matrix} CuO, SO_3 + 5HO \\ FeO, SO_3 + 5HO \end{matrix}\right)$; niemals aber krystallisirt $CuO, SO_3 + 5HO$ mit $FeO, SO_3 + 7HO$ nach veränderlichen Verhältnissen zusammen, d. h. in einem solchen gemischten Krystall sind auf 1 Aeq. Schwefelsäure 5 Aeq. Wasser oder 7 Aeq. Wasser enthalten (das erstere bei triklinometrischer, das letztere bei monoklinometrischer Krystallform), niemals aber eine zwischen 5 und 7 liegende Anzahl von Wasseräquivalenten.

Die Erkenntniss, dass isomorphen Körpern gleiche atomistische Constitution beizulegen ist und dass die Mengen verschiedener Substanzen, welche sich in einer Verbindung ohne Formänderung ersetzen können (wenn wir uns z. B. KO, SO_3 in KO, SeO_3 oder FeO, Cr_2O_3 in FeO, Al_2O_3 oder FeO, Fe_2O_3 übergehend denken), im Verhältniss der Atom- oder Aequivalentgewichte stehen, ist die Grundlage der Lehre vom Isomorphismus. Sie wurde, als sie sich für zahlreiche Verbindungen bewährt hatte, angewendet, die Ansichten über die atomistische Constitution einzelner Verbindungen und das Atom- oder Aequivalentgewicht einzelner Elemente festzustellen oder zu berichtigen. Der Thonerde ist die Formel Al_2O_3 wesentlich deshalb beigelegt worden, weil sie

das Eisenoxyd, für welches eine andere Formel als Fe_2O_3 nicht aufstellbar war, in Verbindungen ohne Formänderung vertreten kann. Die Mengen verschiedener Substanzen, welche sich hinsichtlich ihres Einflusses auf die Krystallform äquivalent sind, sind es in der Regel auch hinsichtlich ihrer chemischen Wirkung; und solche Bestandtheile, welche als isomorphe bezeichnet werden, sind der Natur der Sache nach meistens auch chemisch ähnliche, nämlich solche, welche als entsprechende Bestandtheile in chemisch ähnliche Verbindungen eingehen.

In einzelnen Fällen findet aber Gleichgestaltigkeit ähnlicher Verbindungen statt, ohne dass die entsprechenden Bestandtheile nach den gewöhnlich geltenden Ansichten gleiche atomistische Constitution haben, oder ohne dass die Mengen von Körpern, welche man als in Verbindungen sich ohne Formänderung ersetzend betrachten kann, auch chemisch äquivalente sind. In ganz übereinstimmenden rhombischen Formen krystallisiren z. B. die Kalisalze (auch die Ammoniaksalze) der Ueberchlorsäure und der Uebermangansäure, und sie bilden sogar, wie wahre isomorphe Substanzen, gemischte Krystalle, in welchen sie nach veränderlichen Verhältnissen enthalten sind; die Formeln derselben, KO, ClO_7 und KO, Mn_2O_7, sind aber nicht atomistisch gleiche, Cl (35,5 Gewichtstheile Chlor) in der einen steht an der Stelle von Mn_2 ($2 \cdot 27,6 = 55,2$ Gewichtstheilen Mangan) in der anderen, während bei der früheren Bestimmung der Aequivalentgewichte sich, wenn auch nur auf indirectem Wege, ergab, es sei im Allgemeinen Cl (= 35,5 Gewichtstheile Chlor) mit Mn (= 27,6 Gewichtstheile Mangan) chemisch äquivalent (vergl. S. 633). — Das sogenannte Halb-Schwefelkupfer Cu_2S zeigt, durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile dargestellt, reguläre Krystallform wie das Schwefelsilber AgS. Das natürlich vorkommende Halb-Schwefelkupfer (Kupferglanz) zeigt hingegen rhombische Krystallform, übereinstimmend mit der des Silberkupferglanzes, welchem die Formel $Cu_2S + AgS$ beizulegen ist; will man an die Gleichheit der Form des Silberkupferglanzes und des Kupferglanzes in den chemischen Formeln erinnern, so muss man die der letzteren Verbindung $Cu_2S + Cu_2S$ schreiben, oder wenn man dem Kupferglanz die Formel Cu_2S giebt, muss man dem Silberkupferglanz die Formel $\left.\begin{matrix}Cu_2\\Ag\end{matrix}\right\}S$ geben. Auch in dem sogenannten Polybasit, einem rhomboëdrisch krystallisirenden Mineral, welches Schwefelantimon SbS_3 und Schwefelarsen AsS_3, Schwefelkupfer Cu_2S und Schwefelsilber AgS enthält — können die letzteren Bestandtheile wie die ersteren in veränderlichen Mengen enthalten sein und sich als isomorphe Bestandtheile vertreten. In allen diesen Fällen scheinen also Cu_2 und Ag die Mengen Kupfer und Silber zu sein, welche sich ohne Formänderung vertreten können, während die durch Cu (31,7 Gewichtstheile) und Ag (108,1 Gewichtstheile) ausgedrückten Mengen Kupfer und Silber die in Beziehung auf chemische Wirkung als äquivalent betrachteten sind.

Solche Thatsachen kann man in zweierlei Weise deuten. Entweder als Beweis dafür, dass demselben Element wirklich verschiedene Atom- oder Aequivalentgewichte zukommen, was z. B. speciell für das Kupfer S. 685 betrachtet wurde. Wenn man mit cu Kupfer vom Atomgewicht oder Aequivalentgewicht 63,4 (= 2 Cu) bezeichnet, wird die Formel des sogenannten Halbschwefelkupfers cu S, die des Silberkupferglanzes $\left.\begin{matrix}cu\\Ag\end{matrix}\right\}S$, und die sich isomorphen Verbindungen oder die sich ohne Formänderung vertretenden Substanzen erhalten dann gleiche atomistische Formel. — Oder man kann darin einen Beweis dafür sehen, dass überhaupt mehrere Atom- oder Aequivalentgewichte eines Elements einem Atom- oder Aequivalentgewicht eines anderen Elements isomorph (dasselbe in Verbindungen ohne Formänderung derselben vertretend) sein können. Auf die letztere Anschauungsweise gründet sich die Lehre vom polymeren Isomorphismus, nach welcher im Allgemeinen unbestimmte Mengen verschiedener Körper, ohne dass diese Mengen in chemischer Beziehung äquivalent sein müssen, hinsichtlich des Einflusses auf die Krystallform der Verbindungen, in welche sie eingehen, äquivalent sein sollen. Das, was gewöhnlich als Isomorphismus bezeichnet wird — dass nämlich die sich ohne Formänderung ersetzenden Bestandtheile auch gleiche atomistische Constitution haben und ihre Mengen in dem Verhältniss der chemischen Aequivalentgewichte stehen —, wäre nur ein specieller Fall und die einfachste Art des polymeren Isomorphismus. Nach Untersuchungen, welche vorzugsweise an Mineralien angestellt worden sind, soll z. B. 1 MgO durch 3 HO, 2 SiO_3 durch 3 Al_2O_3 bei gleichbleibender Form der Verbindung vertreten werden können. Die Grundlagen dieser Betrachtungsweise sind indess bis jetzt noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Sie stützt sich darauf, dass bei vielen Mineralien die gleiche Form einen einfachen Ausdruck in der die Zusammensetzung angebenden Formel findet, wenn man jene Annahmen zulässt. Aber einzelne Mineralien, welche hier als mit anderen in der Art gleichgestaltig betrachtet werden, dass für jedes Mineral die an ihm beobachtete Form auch eine wesentliche sei — sind nach der Ansicht Vieler nur Pseudomorphosen; es ist nach der letzteren Ansicht bei ihnen Aenderung in der Zusammensetzung eingetreten, während die Form blieb, die aber dann für die abgeänderte Zusammensetzung nicht mehr eine wesentliche wäre. Beachtenswerth erscheint auch, dass viele, selbst gut krystallisirte Mineralien mechanische Gemenge einer die Krystallform bedingenden Substanz und einer Einmengung sind; wenn man durch Lösungsmittel beide von einander trennen kann, ist eine Verwechselung solcher Krystalle mit homogenen Körpern nicht wohl möglich; wenn aber beide, die die Krystallform bedingende Substanz und die Einmengung, z. B. Silicate sind, welche sich nur durch dieselben Mittel aufschliessen lassen, ist das Gemengtsein der Substanz des Krystalls und die Natur der das Gemenge zusammensetzenden Körper schwerer zu erkennen. Viele in der Natur

vorkommenden Krystalle enthalten Einmengungen, und sie erscheinen nicht als die zuverlässigsten Grundlagen, eine Theorie darauf zu stützen, welche geradezu dem widerspricht, was bei den reinsten chemischen Verbindungen sich als Regel ergeben hat.

Ausdrücklich muss hier erwähnt werden, dass die Vertretung von 1 Atom eines sogenannten Elements durch mehrere Atome anderer Elemente dann nicht als ein Fall des sogenannten polymeren Isomorphismus betrachtet werden kann, wenn jene mehrere Atome zusammen erst einen dem anderen Element in chemischer Beziehung ähnlichen Körper bilden und die sich vertretenden Mengen beider Körper wirklich die dem Aequivalenzverhältniss derselben entsprechenden sind. Wenn K und $Am = NH_4$, Cl und $Cy = C_2N$ in vielen ihrer Verbindungen isomorph sind, so hat man hier Fälle des gewöhnlichen Isomorphismus: chemisch ähnlich wirkende Körper ersetzen sich hier im Verhältniss ihrer Atom- oder Aequivalentgewichte ohne Aenderung der Form der Verbindung. Die Verbindungen sind auch dann atomistisch gleich constituirte; die eine enthält 1 Atom Kalium da, wo die andere 1 Atom Ammonium enthält. Dass wir für das Atom Am angeben können, es enthalte NH_4 in sich, und für das Kalium eine solche Kenntniss noch nicht erlangt ist, hebt die chemische Aehnlichkeit von K und Am nicht auf, und die Vergleichbarkeit dieser Substanzen ist nicht mit der Vergleichung von MgO und $3HO$ oder von $2SiO_3$ und $3Al_2O_3$ als Mengen verschiedener Substanzen, die gleichen Einfluss auf die Krystallform einer Verbindung ausüben sollen, zu verwechseln.

Es giebt einzelne Verbindungen von ganz ungleichartiger atomistischer Constitution, deren Krystallform eine auffallende Uebereinstimmung zeigt. So z. B. krystallisiren salpetersaures Kali, KO, NO_5, und kohlensaurer Baryt, BaO, CO_2, in nahe übereinstimmenden rhombischen Formen. Salpetersaures Natron, NaO, NO_5, und kohlensaurer Kalk, CaO, CO_2 (als Kalkspath), krystallisiren in sehr nahe übereinstimmenden rhomboëdrischen Formen. Uebermangansaurer Baryt, BaO, Mn_2O_7, krystallisirt in denselben rhombischen Formen, wie das schwefelsaure Natron, NaO, SO_3. In dem Mineralreich finden sich sehr zahlreiche Fälle von höchst ähnlicher Form bei gänzlich ungleichartiger Zusammensetzung.

Für solche Thatsachen mangelt bis jetzt die Erklärung. Man hat versucht, den oben genannten Salzen eine mindestens annähernd ähnliche atomistische Constitution in der Weise beizulegen, dass man 2 Atome oder Aequivalente des einen Salzes mit einem Atom oder Aequivalent des anderen verglich, und nur die empirischen, nicht die gewöhnlich angenommenen rationellen Formeln berücksichtigen wollte. Man verglich z. B.:

$$KO, NO_5 = K\ N\ O_6$$
$$2(BaO, CO_2) = Ba_2\ C_2\ O_6$$

$$NaO, NO_5 = Na\ N\ O_6$$
$$2\ (CaO, CO_2) = Ca_2\ C_2\ O_6$$

$$BaO, Mn_2O_7 = Ba\ Mn_2\ O_8$$
$$2\ (NaO, SO_3) = Na_2\ S_2\ O_8$$

und sagte in diesem Sinne, es scheinen 2 Atome oder Aequivalente kohlensaurer Baryt mit 1 Atom oder Aequivalent salpetersaurem Kali isomorph zu sein, u. s. w. Aber solche Vergleichungen führen doch nicht genügend zu einer Erklärung der gleichen Krystallform, soweit eine solche aus gleicher atomistischer Zusammensetzung abgeleitet werden könnte.

Für derartige Substanzen von ungleicher atomistischer Zusammensetzung und gleicher Krystallform ist nicht bekannt, dass sie nach veränderlichen Verhältnissen sich mischend homogene Krystalle bilden könnten. Man hat dies indessen öfters angenommen, um die schwankende Zusammensetzung von gleichkrystallisirten Substanzen zu erklären. So ergaben z. B. die verschiedenen Varietäten des durch seine Krystallform so bestimmt charakterisirten Turmalins Zusammensetzungen, welche sich bis jetzt nicht gut durch Eine Formel darstellen liessen, wenn man auch in dieser annimmt, ein Bestandtheil könne durch mehrere isomorphe Substanzen (von gleicher atomistischer Constitution) repräsentirt sein; aber die Zusammensetzungen jener Varietäten von Turmalin lassen sich so auffassen, wie wenn in ihnen zwei ganz verschieden zusammengesetzte Silicate nach veränderlichen Verhältnissen gemischt wären. Eine solche Auffassung kann den Ueberblick des bis jetzt empirisch Bekannten erleichtern, ohne in theoretischer Beziehung eine Wahrheit auszusprechen. Für viele solche Fälle hat man sogenannten heteromeren Isomorphismus angenommen, dass nämlich atomistisch ungleichartig constituirte Substanzen sich nach veränderlichen Verhältnissen zu Verbindungen von gleicher Krystallform vereinigen können; aber diese Annahme ist nur ein Ausdruck dafür, dass das die Gleichheit der Form solcher Substanzen Bedingende noch nicht erkannt ist. Wir sehen in vielen Fällen, dass atomistisch ungleich constituirte Substanzen von gleicher oder annähernder gleicher Krystallform nicht nach veränderlichem Verhältniss gemischt krystallisiren können; es lässt sich nicht gut für einzelne Fälle das dieser Wahrnehmung Entgegengesetzte als Hypothese, welche eine Erklärung geben soll, aufstellen.

Auf die Krystallform einer Verbindung haben alle darin enthaltenen Bestandtheile Einfluss. Wenn bei zwei Verbindungen von analoger atomistischer Constitution die Krystallform dieselbe ist, so kann dies von einer gleichen Wirkung der entsprechenden Bestandtheile in ihnen, was den Einfluss derselben auf die Krystallform betrifft, herrühren; jedenfalls wirkt aber auch der Einfluss der in beiden Verbindungen gleichartig enthaltenen Bestandtheile mit. Die Vermuthung liegt nahe, dass zwei Kör-

per, als entsprechende Bestandtheile in analog constituirte Verbindungen eingehend, ungeachtet ihres ganz verschiedenen Einflusses auf die Krystallform doch Verbindungen von gleicher Form geben können, wenn nämlich in diesen Verbindungen der Einfluss des gemeinsam Enthaltenen überwiegt. Mit dieser Auffassung stimmt überein, dass die analogen einfacheren Verbindungen zweier Körper *A* und *B* oft nicht isomorph sind, während die analogen complicirteren Verbindungen derselben Körper, worin mit ihnen grosse Mengen der nämlichen anderen Substanzen vereinigt sind, Isomorphismus zeigen; in dem ersten Falle wäre es der verschiedene Einfluss der Körper *A* und *B* auf die Krystallform, auf welchem die Verschiedenheit der letzteren beruhte, in dem zweiten Falle wäre es der überwiegende gleichartige Einfluss der gemeinsamen Bestandtheile, welcher, den verschiedenen Einfluss von *A* und *B* überwindend, die Gleichheit der Krystallform hervorbrächte. — Die einfacheren Verbindungen des Cadmiums sind z. B. mit den entsprechenden der übrigen Metalle der Magnesiumgruppe (vergl. S. 712) nicht isomorph; aber die Verbindungen

$$CdO, SO_3 + KO, SO_3 + 6HO$$

$$\text{und } MnO, SO_3 + KO, SO_3 + 6HO,$$

in welchen der Gehalt an gemeinsamen Bestandtheilen überwiegend ist, sind isomorph. Es ist sehr fraglich, ob man nicht hier die Gleichheit der Form eher dem Einfluss des gemeinsam Enthaltenen, als einer gleichartigen Wirkung von Cd und Mn auf die Krystallform zuschreiben muss. — Natronsalze sind im Allgemeinen mit Kalisalzen nicht isomorph, aber in so complicirten Verbindungen wie die Alaune

$$Al_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24HO$$

$$\text{und } Al_2O_3, 3SO_3 + NaO, SO_3 + 24HO$$

können sich Kali und Natron ohne Formänderung ersetzen; vielleicht auch nicht deswegen, weil sie als isomorphe (gleiche Krystallform bedingende) Bestandtheile zu betrachten sind, sondern weil ihr ungleichartiger Einfluss auf die Krystallform gegen den überwiegenden Einfluss der anderen Bestandtheile nicht aufkommt. — Natronsalze sind im Allgemeinen mit den entsprechenden Kalksalzen nicht isomorph; in Verbindungen jedoch, wo die Menge anderer gemeinsamer Bestandtheile sehr gross ist, können sich Natron und Kalk ohne Formänderung vertreten (so in dem Chabasit, dem Brevicit und vielen anderen Mineralien, wo Kalk und Natron mit Kieselsäure, ferner mit kieselsaurer Thonerde und Wasser verbunden sind). — Auch diese Betrachtung zeigt, wie unsicher es oft ist, aus dem Isomorphismus complicirt zusammengesetzter Verbindungen auf den der entsprechenden Bestandtheile schliessen zu wollen.

Die Regelmässigkeiten in der Raumerfüllung, welche sich bei isomorphen Körpern zeigen, werden wir in dem folgenden Abschnitte erörtern.

Beziehungen zwischen dem Aequivalentgewicht oder der Zusammensetzung und dem specifischen Gewicht.

Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem specifischen Gewicht sind für alle drei Aggregatzustände nachgewiesen; am sichersten erkannt sind sie für den elastisch-flüssigen Zustand, wo sie in grösster Einfachheit statt haben.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und specifischem Gewicht bei Gasen und Dämpfen.

Wenn sich zwei gasförmige oder dampfförmige Körper nach festem Verhältniss chemisch verbinden, so sind die sich verbindenden Volume entweder gleich, oder sie stehen in einem einfachen Verhältniss zueinander, vorausgesetzt, dass sie unter denselben Umständen (bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck) gemessen werden. Das Volum der entstehenden Verbindung, wenn diese gasförmig ist und ihr Volum wiederum unter denselben Umständen gemessen wird, steht in einem einfachen Verhältniss zu der Summe der Volume der gasförmigen Bestandtheile.

1 Vol. Chlorgas vereinigt sich z. B. mit 1 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Chlorwasserstoffgas. 1 Vol. Stickstoffgas vereinigt sich mit 3 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Ammoniakgas. 1 Vol. Sauerstoffgas vereinigt sich mit 2 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Wasserdampf.

Im Zusammenhang mit dieser Regelmässigkeit stehen die verschiedenen Volume eines und desselben Gases, welche sich mit einem bestimmten Volum eines anderen Gases zu verschiedenen Verbindungen nach festen Verhältnissen vereinigen können, unter sich in einfachen Verhältnissen. Auf 1 Vol. Stickstoffgas ist in dem Stickstoffoxydul $^1/_2$, in dem Stickoxyd 1, in der salpetrigen Säure $1^1/_2$, in der Untersalpetersäure 2 und in der Salpetersäure $2^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas enthal-

ten; bei der Zerlegung dieser Verbindungen erhält man die Bestandtheile in diesen Volumverhältnissen.

Es ergab sich früher (S. 638 f.), dass sich die Körper nach Aequivalentgewichten oder nach einfachen Multiplen derselben verbinden. Wir sehen jetzt, dass sich die Gase nach gleichen Volumen oder nach einfachen Verhältnissen der Volume vereinigen. Es muss somit bei den gasförmigen Körpern ein Zusammenhang zwischen Aequivalentgewicht und Volum bestehen. Gleiche Volume verschiedener Gase müssen Gewichtsmengen einschliessen, welche geradezu den Aequivalentgewichten proportional sind, oder zu ihnen in einfachen Verhältnissen stehen.

Die Gewichte gleicher Volume verschiedener Gase sind aber ihre specifischen Gewichte. Die specifischen Gewichte der Gase müssen also zu den Aequivalentgewichten derselben in einfachen Beziehungen stehen.

Dieses ist denn auch in der That der Fall. Bezieht man die specifischen Gewichte und die Aequivalentgewichte auf eine und dieselbe Einheit (auf das specifische Gewicht und das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs z. B. = 1), so sind beide entweder durch dieselben Zahlen gegeben oder durch Zahlen, welche unter sich in einfachen Verhältnissen stehen. Reducirt man z. B. die specifischen Gewichte folgender Gase auf das des Wasserstoffs als Einheit, und vergleicht die so sich ergebenden Zahlen mit den Aequivalentgewichten, wie sie in der Tabelle S. 637 verzeichnet sind, so findet man:

	Specifisches Gewicht		Aequivalent-Gewicht
	das der atmosph. Luft = 1	das des Wasserstoffs = 1	das des Wasserstoffs = 1
Wasserstoff . . .	0,0693	1	1
Sauerstoff . . .	0,108	16	8
Stickstoff . . .	0,969	14	14
Chlor	2,458	35,5	35,5
Jod	8,802	127,1	127,1

Die Zahlen, welche die specifischen Gewichte, bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit, ausdrücken, sind hier entweder den Aequivalentgewichten geradezu gleich, oder die Zahl für das specifische Gewicht steht (wie bei dem Sauerstoff) in einem einfachen Verhältniss zu der Aequivalentgewichtszahl. Bei vielen Elementen stehen die specifischen Gewichte für den gasförmigen Zustand unter sich in demselben Verhältniss, wie die Aequivalentgewichte, aber nicht immer; bei Sauerstoff und Chlor stehen z. B. die Aequivalentgewichte in dem Verhältniss 8 zu 35,5, während die specifischen Gewichte der Gase in dem Verhältniss 16 zu 35,5 oder 8 zu 17,75 stehen. — Die chemischen Formeln, welche angeben, in welchem Aequivalentverhältniss zwei Elemente in einer Verbindung vereinigt sind, drücken auch häufig aus, in welchem Volumverhältniss die gasförmigen Elemente sich zu der Verbindung vereinigten. In dem Chlorwasserstoff Cl H sind, wie gleiche Aequivalente Chlor

und Wasserstoff, so auch gleiche Volume dieser beiden Körper vereinigt; im Ammoniak NH_3 sind, wie 3 Aequivalente Wasserstoff auf 1 Aequivalent Stickstoff, so auch 3 Volume Wasserstoffgas auf 1 Volum Stickstoffgas enthalten. Aber nicht immer drückt die Aequivalentformel auch das Verhältniss der Volume der elementaren Bestandtheile im Gaszustand aus; in dem Wasser HO nehmen wir gleichviel Aequivalente beider Bestandtheile an, während es aus der Vereinigung von 2 Volumen Wasserstoffgas mit 1 Volum Sauerstoffgas entsteht.

Wiederholt hat man vorgeschlagen, durch die chemischen Formeln stets auszudrücken, nach welchem Volumverhältniss die gasförmigen Elemente zu einer Verbindung vereinigt seien, d. h. durch die chemischen Zeichen solche Quantitäten der gasförmig darstellbaren Elemente auszudrücken, welche genau im Verhältniss der specifischen Gewichte derselben stehen. Diese relativen Gewichtsmengen der Elemente bezeichnete man als Atomgewichte; man unterschied diese in der Art von den chemischen Aequivalentgewichten, dass man annahm, beide brauchten keineswegs stets identisch zu sein, in einzelnen Fällen könne 1 Aequivalentgewicht eines Elements durch 2 Atomgewichte desselben ausgemacht werden. Indem man bei dem Sauerstoff Atom- und Aequivalentgewicht gleich setzte, musste man für Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und Jod annehmen, bei ihnen sei das Atomgewicht nur halb so gross, als das Aequivalentgewicht. Thut man dieses, setzt man

für Sauerstoff	das Atomgewicht	O = 8
„ Wasserstoff	„ „	H = $\frac{1}{2}$ (= $\frac{1}{2}$. 1)
„ Stickstoff	„ „	N = 7 (= $\frac{1}{2}$. 14)
„ Chlor	„ „	Cl = 17,75 (= $\frac{1}{2}$. 35,5)
„ Jod	„ „	J = 63,55 (= $\frac{1}{2}$. 127,1)

so stehen diese Zahlen im Verhältniss der specifischen Gewichte dieser Elemente im Gaszustande; diese Zahlen repräsentiren Gewichtsmengen dieser Körper, welche im gasförmigen Zustande, unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur, gleich grosse Räume erfüllen. Die mittelst der Zeichen, welche diese Zahlen bedeuten, geschriebenen Formeln sind natürlich häufig von denen verschieden, welche bisher gebraucht wurden, da in den letzteren die Zeichen chemisch-äquivalente Mengen ausdrückten. Versteht man unter den chemischen Zeichen die eben angeführten, im Gaszustande gleich grosse Räume erfüllenden Gewichtsmengen, so wird die Formel des Wassers (worin auf 8 Gewichtstheile Sauerstoff 1 Gewichtstheil Wasserstoff) H_2O, die der Salpetersäure (worin auf 40 Gewichtstheile Sauerstoff 14 Gewichtstheile Stickstoff) N_2O_5, die des Chlorkaliums (wenn man unter K wie früher 39,2 Gewichtstheile Kalium versteht) KCl_2, u. s. f.

Die Annahme, die wahren Atomgewichte der Elemente stehen im Verhältniss der specifischen Gewichte derselben im Gaszustande, stützte sich darauf, dass man durch Betrachtung physikalischer Eigenschaften

von Gasen zu dem Schluss kam, gleiche Volume von ihnen, unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur gemessen, enthalten gleichviel Atome. Die gleiche Zusammendrückbarkeit verschiedener Gase, die gleiche Ausdehnung derselben durch die Wärme glaubte man als Beweise dafür ansehen zu können; ebenso die gleiche specifische Wärme, welche einige elementare Gase bei gleichem Volum zeigen. Dass gleiche Volume verschiedener Gase durch dieselbe Kraft eine gleiche Volumverminderung, durch dieselbe Erwärmung eine gleiche Volumvergrösserung erleiden, glaubte man als dafür sprechend betrachten zu müssen, dass die Zwischenräume zwischen den Atomen (auf welche Zwischenräume alle Volumänderungen zu beziehen sind) gleich gross seien Wenn nun bei den Gasen (für gleichen Druck und gleiche Temperatur) die Zwischenräume zwischen den Atomen gleich gross angenommen werden müssen, so folgt daraus allerdings, dass gleiche Volume verschiedener Gase dieselbe Anzahl Atome in sich enthalten, und dass das Verhältniss der Gewichte dieser gleichen Volume auch das Verhältniss der Gewichte der einzelnen Atome der verschiedenen Gase giebt. — Aber die erwähnten Thatsachen nöthigen gar nicht zur Annahme gleich grosser Zwischenräume zwischen den Atomen bei verschiedenen Gasen; sie erklären sich auch daraus, dass bei den Gasen überhaupt das Volum der Atome gegen das der Zwischenräume zwischen ihnen verschwindend klein ist.

Gegen den Vorschlag, die Atomgewichte der Elemente solche Gewichtsmengen bedeuten zu lassen, welche im Gaszustande gleich grosse Räume erfüllen, spricht noch, dass er nicht consequent durchzuführen ist.

Dieselben physikalischen Thatsachen, auf welche man sich zur Begründung dieses Vorschlags stützte, zeigen sich bei den unzerlegbaren (sogenannten elementaren) und bei den zerlegbaren (zusammengesetzten) Gasen. Doch beschränkte man die Folgerung aus jenen Thatsachen nur auf die ersteren, und musste es thun, wenn man nicht die Richtigkeit des Satzes, dass das Atomgewicht einer Verbindung durch die Summe der Gewichte der in einem Atome derselben enthaltenen elementaren Atome gegeben sei, in Abrede stellen wollte. Man nahm an, in einem Volum Chlorgas seien ebensoviel Atome Chlor. enthalten, als Wasserstoffatome in einem gleichen Volum Wasserstoffgas. Dieselbe Anzahl Chlorwasserstoffatome nahm man in der durch Vereinigung beider Gase entstehenden Menge Chlorwasserstoffgas an, sofern sich durch Aneinanderlagerung von je 1 At. Chlor und 1 At. Wasserstoff 1 At. Chlorwasserstoff bilde; aber diese Menge Chlorwasserstoff erfüllt den doppelten Raum, wie das darin enthaltene Chlorgas oder das darin enthaltene Wasserstoffgas. In gleichen Volumen Chlorwasserstoffgas und Chlorgas nahm man nicht gleichviel Atome an, sondern in 1 Volum des ersteren nur halb so viel als in 1 Volum des letzteren. Für eine grosse Zahl zusammengesetzter Gase musste man annehmen, 1 Volum von ihnen enthalte eine andere Anzahl Atome, wie 1 Volum eines unzerlegbaren Gases. Wir haben aber kein Recht, die unzerlegbaren Gase als eine besondere Classe von

Körpern zu betrachten, für deren atomistische Constitution, namentlich was die Grösse der Zwischenräume zwischen den Atomen und die Zahl der in gleichen Volumen enthaltenen Atome betrifft, aus ganz denselben physikalischen Eigenschaften etwas Anderes zu folgern sei, als für die zerlegbaren; die sogenannten elementaren Gase sind nicht einfache, sondern sie sind Gase von jetzt noch unbekannter Zusammensetzung. Wenn man für die viel grössere Menge von nachweisbar zusammengesetzten Gasen zugeben muss, die durch ihre Atomgewichte ausgedrückten Mengen können im gasförmigen Zustande ungleichgrosse Räume erfüllen, oder gleichgrosse Räume können bei ihnen ungleiche Mengen von Atomen enthalten, — so ist es viel wahrscheinlicher, dass dasselbe auch für die noch unzerlegbaren Gase anzunehmen sei, als dass man für sie ein besonderes Gesetz aufstellen dürfe, welchem zu Liebe man zu einer nicht durchführbaren Unterscheidung von Atomgewicht und Aequivalent gezwungen wäre.

Wenn man sich nämlich auch auf die chemisch unzerlegbaren Körper beschränkt, lässt es sich doch nicht durchführen, die Atomgewichte derselben immer so gross anzunehmen, dass die dadurch repräsentirten Gewichtsmengen im Gaszustande gleich grosse Räume erfüllten. 8 Gewichtstheile Sauerstoff sind mit 16 Gewichtstheilen Schwefel chemisch äquivalent, aber denselben Raum wie 8 Gewichtstheile Sauerstoffgas erfüllen im Dampfzustande nicht 16, sondern 48 Gewichtstheile Schwefel. Wollte man, wenn das Zeichen O 8 Gewichtstheile Sauerstoff ausdrückt, das Zeichen S 48 Gewichtstheile Schwefel ausdrücken lassen (d. h. das Atomgewicht S = 48 setzen), so wäre die Schwefelsäure durch SO_9, das neutrale schwefelsaure Kali durch $3\,KO, SO_9$ zu bezeichnen, und alle Analogien, welche man durch die chemischen Formeln ausdrücken will, liessen sich dann nicht mehr andeuten, der Nutzen dieser Formeln ginge verloren. — Denselben Raum erfüllen $^1/_2$ Gewichtstheil Wasserstoff und 8 Gewichtstheile Sauerstoff, und mit Rücksicht hierauf schlug man vor, die Formel des Wassers H_2O zu schreiben; denselben Raum erfüllen aber auch 50 Gewichtstheile Quecksilberdampf, und wenn man, wie bei dem Wasserstoff, auch bei dem Quecksilber das Atomgewicht als die Hälfte des Aequivalentgewichtes annehmen (Hg = 50 setzen) wollte, müsste man die Formel des Quecksilberoxyds Hg_2O, die des Quecksilberoxyduls Hg_4O schreiben. — Diese Consequenzen hat man nicht anerkannt; man hat für den Schwefel das Atomgewicht 16, für das Quecksilber das Atomgewicht 100 beibehalten, obgleich diese Gewichtsmengen nicht solche sind, welche gleiche Volume Dampf geben.

Die Unterscheidung von Atomgewicht und Aequivalentgewicht, welche hier besprochen wurde, stammt aus einer Zeit, wo die specifischen Gewichte nur weniger Elemente im Gaszustande bekannt waren (nur die der S. 725 genannten); man glaubte damals, eine solche Unterscheidung lasse sich ohne Nachtheil in die Chemie einführen, und die Bestimmung der Atomgewichte gewinne an Sicherheit, wenn sie auf eine physikalische

Eigenschaft basirt werde. Jene Unterscheidung wäre sicher nicht versucht worden, wenn damals schon die specifischen Gewichte auch anderer Elemente bekannt gewesen wären, die erst später ermittelt wurden und wo die Resultate der Art waren, dass auf sie eine Bestimmung des Atomgewichtes, für das was dieser Begriff in der Chemie leisten soll, nicht gegründet werden konnte. Die Mehrzahl der Chemiker hat jetzt diese Unterscheidung zwischen Atomgewicht und Aequivalentgewicht wieder aufgegeben und gewöhnlich lässt man die chemischen Zeichen wieder die chemischen Aequivalentgewichte bedeuten und betrachtet letztere als auch die Atomgewichte ausdrückend. — Neuere Betrachtungen, wie die Atomgewichte der Körper anzunehmen seien, so dass die durch sie repräsentirten Mengen auch die Gewichte gleicher Volume im gas- oder dampfförmigen Zustande darstellen, haben sich noch nicht so consolidirt und sind noch nicht so verbreitet angenommen, dass wir zweckmässig hier ausführlicher darauf eingingen. In dem Abschnitt über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen werden wir indess auf einiges hierauf Bezügliche zurückkommen. Darüber, wie man einzelne mit jeder solchen Ansicht unverträgliche Thatsachen, z. B. das specifische Gewicht des Schwefeldampfes, zu erklären versuchte, vergl. S. 733.

Wenn es nach dem Vorhergehenden auch nicht als zweckmässig erscheint, die Bestimmung der Atomgewichte der Elemente geradezu auf das specifische Gewicht, welches sie im Gaszustande haben, zu gründen, so vermindert dies doch nicht die Wichtigkeit der Beziehungen, welche zwischen den Atom- oder Aequivalentgewichten und den specifischen Gewichten im Gaszustande erkannt sind. Wir wollen in dem Folgenden wieder Atomgewicht und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend betrachten und den chemischen Zeichen die Zahlenwerthe beilegen, welche in der Tabelle S. 637 angegeben sind.

Die Beziehungen zwischen den specifischen Gewichten gas- oder dampfförmiger Körper treten am deutlichsten und übersichtlichsten hervor, wenn man aufsucht, welche Räume äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Substanzen im elastisch-flüssigen Zustande erfüllen. Diese Räume selbst ergeben sich durch Division des specifischen Gewichtes in das Aequivalentgewicht. Die Aequivalentgewichte von Sauerstoff und Chlor stehen z. B. in dem Verhältniss 8 zu 35,5. Die specifischen Gewichte beider Gase sind (bezogen auf das der atmosphärischen Luft als Einheit) 1,108 und 2,458; d. h. Gewichtsmengen beider Körper, welche im Verhältniss der letzteren Zahlen stehen, erfüllen denselben Raum. Setzen wir den durch 1,108 Sauerstoffgas oder 2,458 Chlorgas erfüllten Raum = 1, so erhalten wir die durch äquivalente Mengen (8 Gewichtstheile und 35,5 Gewichtstheile) Sauerstoffgas und Chlorgas erfüllten Räume durch die Rechnungen:

$$1{,}108 : 1 = 8 : x \quad \left(x = \frac{8}{1{,}108} = 7{,}22\right)$$

$$2{,}458 : 1 = 35{,}5 : x \left(x = \frac{35{,}5}{2{,}458} = 14{,}44\right)$$

und in ganz gleicher Weise, durch Division des specifischen Gewichtes in das Aequivalentgewicht, erhalten wir für andere Körper die Räume, welche äquivalente Gewichtsmengen dieser Körper im Gas- oder Dampfzustand erfüllen. Diese Räume werden natürlich nur durch relative Zahlen ausgedrückt; es ist nur das Verhältniss zwischen diesen Zahlen, welches eine Wahrheit ausspricht. So sagen die Zahlen 7,22 und 14,44, welche sich in der obigen Rechnung für Sauerstoff und Chlor durch Division der specifischen Gewichte in die Aequivalentgewichte ergaben, nur, dass sich die Räume äquivalenter Gewichtsmengen Sauerstoffgas und Chlorgas verhalten wie 1 zu 2. Nimmt man für die Aequivalentgewichte der Körper andere Zahlen an, als wir es hier thun (z. B. solche, welche sich auf das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs = 100 beziehen. vergl. S. 638), so werden selbstverständlich auch die Quotienten aus den specifischen Gewichten in diese Aequivalentgewichte andere; dasselbe tritt ein, wenn man die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe auf das specifische Gewicht einer anderen Gasart, als der atmosphärischen Luft, als Einheit bezieht (was ja nur conventionell, aber ganz willkürlich ist); aber die Verhältnisse zwischen diesen Zahlen, die Verhältnisse der Raumerfüllungen äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener Gase bleiben dabei unverändert, so lange die Ansichten darüber dieselben bleiben, in welchem Verhältniss die Aequivalentgewichte dieser Gase stehen.

Sucht man in dieser Weise die relativen Raumerfüllungen, welche äquivalenten Gewichtsmengen verschiedener Gase und Dämpfe zukommen, so findet man, dass sie in vielen Fällen unter sich gleich sind, in anderen untereinander in einfachen Verhältnissen stehen. Es ergiebt sich z. B. für die unzerlegten Körper und für einige Verbindungen:

Substanz.	Formel.	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht (Luft = 1).	Relative Raum-erfüllung.
Schwefel	S	16	6,639	2,41
Sauerstoff	O	8	1,108	7,22
Phosphor	P	31	4,294	7,22
Arsen	As	75	10,388	7,22
Arsenige Säure	AsO_3	99	13,713	7,22
Wasserstoff	H	1	0,0693	14,44
Stickstoff	N	14	0,969	14,44
Chlor	Cl	35,5	2,458	14,44
Brom	Br	80	5,540	14,44
Jod	J	127,1	8,802	14,44
Cyan	C_2N	26	1,801	14,44
Quecksilber	Hg	100	6,925	14,44
Wasser	HO	9	0,623	14,44
Schwefelwasserstoff . .	HS	17	1,177	14,44
Kohlensäure	CO_2	22	1,524	14,44
Zinnchlorid	$SnCl_2$	129	8,933	14,44
Stickoxydul	NO	22	1,524	14,44
Stickoxyd	NO_2	30	1,039	28,88
Chlorwasserstoff . . .	HCl	36,5	1,264	28,88
Ammoniak	NH_3	17	0,589	28,88
Chloräthyl	C_4H_5Cl	64,5	2,233	28,88
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	60	2,078	28,88
Cyanwasserstoff	C_2NH	27	0,935	28,88
Valeriansaures Aethyl .	$C_{14}H_{14}O_4$	130	4,501	28,88

Diese Zusammenstellung, welche sich durch die Aufnahme vieler anderer Verbindungen von bekanntem specifischem Gewicht vermehren liesse, zeigt, dass äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Substanzen im gasförmigen Zustande entweder gleichgrosse Räume erfüllen, oder solche, die unter sich in einfachen Verhältnissen stehen. Bezieht man die Aequivalentgewichte, wie es oben geschehen, auf das des Sauerstoffs = 8, so ist die relative Raumerfüllung von Einem Aequivalentgewicht irgend eines Körpers (der Quotient aus dem specifischen Gewicht des Gases in das Aequivalentgewicht) entweder gleich der von 1 Aeq. Sauerstoff (der Quotient ist dann = 7,22), oder $^1/_3$ so gross (dies ist nur für den Schwefel festgestellt; der Quotient ist dann = 2,41), oder 2mal so gross (der Quotient ist dann = 14,44), oder 4mal so gross (der Quotient

ist dann = 28,88). Von einer Substanz; deren Aequivalentgewicht im Gaszustande denselben oder den 2- oder den 4fachen Raum erfüllt, wie 1 Aeq. Sauerstoffgas, sagt man, sie sei im Gaszustande auf 1 oder 2 oder 4 Volume condensirt. Von dem Phosphor sagt man z. B., er zeige im Dampfzustande Condensation auf 1 Volum; das Wasser mit der Formel HO ist auf 2, das Ammoniak mit der Formel NH_3 auf 4 Volume condensirt. Für die hier gebrauchten Aequivalentgewichte der Elemente (welche auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen sind) ist der Quotient aus dem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht bei den auf 1 Volum condensirten Körpern = 7,22, bei den auf 2 Volume condensirten = 14,44, bei den auf 4 Volume condensirten = 28,88. — Bei den organischen Verbindungen findet in der Regel Condensation auf 4 Volume statt.

Alle Körper, deren specifisches Gewicht im Gas- oder Dampfzustande mit grösster Genauigkeit bestimmbar ist, zeigen Uebereinstimmung mit diesem Gesetz, dass die von äquivalenten Gewichtsmengen derselben erfüllten Räume gleich sind oder in einfachem Verhältniss zueinander stehen. Dieses Gesetz kann man auch so aussprechen: Gleiche Volume verschiedener Gase oder Dämpfe schliessen Gewichtsmengen ein, welche entweder geradezu oder nach einfachen Verhältnissen abgeändert den Aequivalentgewichten proportional sind. Die Mengen verschiedener Körper, welche sich in Beziehung auf Raumerfüllung äquivalent sind (d. h. denselben Raum im Gaszustande einnehmen), sind es nicht immer auch in chemischer Beziehung, aber dann stehen die in Hinsicht auf Raumerfüllung äquivalenten Mengen in einfachen Verhältnissen zu den in chemischer Beziehung äquivalenten Mengen. Es sind z. B. äquivalent: in chemischer Wirkung:

16 Gewichtstheile Schwefel, 8 Sauerstoff, 35,5 Chlor,

in Raumerfüllung:

48 Gewichtstheile Schwefel, 8 Sauerstoff, 17,75 Chlor.

Dieses Gesetz, welches das specifische Gewicht gasförmiger Körper in so enge Beziehung zu dem Aequivalentgewichte bringt, zeigt sich nur, wenn das specifische Gewicht genau und unveränderlich bestimmt ist. Wir sahen S. 340 f., dass einige Körper bei Temperaturen, welche ihrem Siedepunkte nahe liegen, kein constantes specifisches Gewicht haben; dass z. B. das der Essigsäure dicht über ihrem Siedepunkte 3,18mal so gross ist, als das der atmosphärischen Luft (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur), dass es mit steigenden Temperaturen abnimmt, und dass es erst bei Temperaturen, welche wenigstens 120° C. über dem Siedepunkte der Essigsäure liegen, ein constantes, = 2,08, ist. Es sind nur solche constante specifische Gewichte, welche man als die wahren betrachten kann, und nur sie entsprechen dem eben besprochenen Gesetze, dass die Quotienten aus ihnen in die zugehörigen Aequivalentgewichte mit denen bei anderen Körpern sich ergebenden gleich sind oder in einfachem Verhältniss stehen (d. h., wenn man die hier gebrauch-

ten Aequivalentgewichte nimmt, dass die Quotienten 2,41 oder 7,22 oder 14,44 oder 28,88 sind).

Der Schwefel steht hinsichtlich seiner Raumerfüllung im Dampfzustande (der Beziehung, welche bei ihm zwischen dem specifischen Gewicht des Dampfes und dem Aequivalentgewicht statthat) ganz isolirt da; für keinen anderen Körper hat man ein specifisches Gewicht des Dampfes gefunden, welches bei Division in das Aequivalentgewicht den Quotienten, d. h. die relative Raumerfüllung, ergäbe, der für den Schwefel sich ergeben hat. Man hat die Ansicht ausgesprochen, dies rühre daher, dass für den Schwefel das constante specifische Gewicht noch nicht beobachtet worden sei; das in verschiedenen Versuchen gefundene sei für Temperaturen bestimmt, welche dem Siedepunkte dieses Körpers noch zu nahe liegen, und für höhere Temperaturen sei ein specifisches Gewicht des Schwefeldampfes = 2,2 etwa zu erwarten, so dass es hier zu dem specifischen Gewichte des Sauerstoffgases in dem Verhältniss der Aequivalentgewichte beider Körper stände. Dem widerspricht indessen, dass das specifische Gewicht des Schwefeldampfes von mehreren Beobachtern, bei verschiedenen Temperaturen, = 6,6 bis 6,9 gefunden wurde, ohne dass sich (wie dies z. B. bei dem specifischen Gewichte des Dampfes der Essigsäure bei Temperaturen in der Nähe ihres Siedepunktes der Fall ist) eine Aenderung des specifischen Gewichtes mit der Temperatur herausstellte. — Andere sind der Ansicht, wie der Schwefel im festen Zustande verschiedene Modificationen zeige, könne er dies auch im dampfförmigen Zustande thun, und in diesen verschiedenen Modificationen ein verschiedenes Aequivalentgewicht haben; der Schwefeldampf bei 500° bis 600° C. gehöre einer anderen Modification des Schwefels an, als die in den gewöhnlichen Schwefelverbindungen enthaltene ist; für letztere kenne man das specifische Gewicht des Dampfes noch nicht. Es ist indessen viel gewisser, dass es einen Schwefeldampf vom specifischen Gewicht 6,6 giebt, als dass es einen solchen vom specifischen Gewicht 2,2 möglicherweise geben kann, und die blosse Annahme der Existenz des letzteren widerlegt die nachgewiesene Existenz des ersteren nicht. Dem Schwefel, dessen Dampf das specifische Gewicht 6,6 hat, müsste das Aequivalentgewicht 48 beigelegt werden, wenn 1 Aeq. von ihm denselben Raum erfüllen soll wie 1 Aeq. Sauerstoff oder Phosphor, und die Untersuchungen über die Schwefelverbindungen haben bis jetzt noch keine Resultate ergeben, welche zu der Annahme einer Modification des Schwefels von diesem Aequivalentgewichte berechtigten.

Die Erkenntniss der Beziehungen zwischen dem specifischen Gewichte und dem Aequivalentgewichte gas- oder dampfförmiger Körper macht es möglich, dass man aus dem genau bekannten Aequivalentgewichte einer Substanz das specifische Gewicht sehr genau berechnen kann, wenn es durch einen Versuch nur einigermaassen richtig ermittelt worden ist.

Nach den genauesten Bestimmungen ist der Quotient aus dem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht (letzteres auf das des Wasserstoffs = 1 oder des Sauerstoffs = 8 bezogen) in der Regel = 7,22 oder 14,44 oder 28,88*). Da indessen meistens die Bestimmung des specifischen Gewichtes sich nicht ganz genau, sondern nur annähernd richtig ausführen lässt, so wird in einem solchen Falle der Quotient zwar einer dieser Zahlen nahe kommen, aber nicht damit identisch sein. Wenn die Uebereinstimmung nur eine so genäherte ist, dass kein Zweifel bleibt, welcher unter den Quotienten angezeigt ist, d. h. auf wieviel Volume 1 Aeq. der untersuchten Substanz im Gaszustande condensirt ist, so berechnet sich leicht das richtigere, sogenannte theoretische, specifische Gewicht, indem man mit demjenigen unter den obigen genau bestimmten Quotienten, welcher angezeigt ist, in das Aequivalentgewicht der Substanz dividirt.

Das specifische Gewicht des Dampfes der wasserfreien Schwefelsäure, SO_3, ist z. B. 3mal so gross als das der atmosphärischen Luft gefunden worden. Das Aequivalentgewicht dieser Substanz ist = 40, der Quotient aus dem gefundenen specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht $= \frac{40}{3} = 13{,}3$; dieser stimmt unter den obigen genau ermittelten Quotienten so nahe mit 14,44 überein, dass kein Zweifel sein kann, dieser sei angezeigt, und der wasserfreien Schwefelsäure mit der Formel SO_3 komme eine Condensation auf 2 Vol. zu; das theoretische specifische Gewicht dieser Substanz berechnet sich dann, mit Benutzung der angezeigten genaueren Zahl, zu $\frac{40}{14{,}44} = 2{,}769$.

Das specifische Gewicht des Jodwasserstoffgases, JH, ist = 4,40 beobachtet worden; der Quotient aus diesem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht ist $= \frac{128{,}1}{4{,}40} = 29{,}11$; dieses Resultat zeigt unter den obigen genau ermittelten Zahlen auf 28,88, die der Condensation auf 4 Volume entsprechende, und mit Benutzung der letzteren Zahl berechnet sich das theoretische specifische Gewicht des Jodwasserstoffgases aus dem sehr zuverlässig festgestellten Aequivalentgewichte zu $\frac{128{,}1}{28{,}88} = 4{,}436$.

Das specifische Gewicht des Chlortitans, $TiCl_2$, ist = 6,8 beobachtet worden. Der Quotient aus dem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht 96 ist = 14,12. Dieses Resultat zeigt unter den obigen Zahlen auf 14,44 als den theoretisch richtigen Quotienten (also

*) Der Quotient 2,41 ist, wie schon bemerkt wurde, nur für den Schwefel nachzuweisen. Das Statthaben anderer Quotienten ist nur sehr selten mit Sicherheit nachgewiesen; bei dem Phosphorchlorid, PCl_5, ist der Quotient = 57,76, das 8fache von dem beim Sauerstoff gefundenen, und ebenso gross soll er bei dem Chlorammonium, NH_4Cl, sein.

auf eine Condensation auf 2 Volume), und rückwärts berechnet sich mittelst des letzteren das theoretische specifische Gewicht zu 6,648.

Dem Essigäther kommt nach seiner Bildung aus Essigsäure und Weingeist und nach seiner Zusammensetzung die Formel $C_8 H_8 O_4$ zu; nach dieser ist sein Aequivalentgewicht = 88. Das specifische Gewicht ergab ein Versuch = 3,112, und der Quotient aus diesem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht ist $= \frac{88}{3,112} = 28,2$. Dieses Resultat deutet unverkennbar unter den oben genau ermittelten Zahlen auf 28,88, die der Condensation auf 4 Volume entsprechende, und das theoretische specifische Gewicht des Essigätherdampfes berechnet sich nun zu $\frac{88}{28,88} = 3,047$.

Die meisten der in der Tabelle S. 731 angeführten specifischen Gewichte sind in dieser Weise theoretisch berichtigte.

Man sieht leicht ein, dass es einer Formel zur Bestätigung gereicht, wenn das aus ihr folgende Aequivalentgewicht zu dem gefundenen specifischen Gewichte des Dampfes oder Gases in der Beziehung steht, welche hier als die gesetzmässige nachgewiesen wurde. Für das Furfurol ergab z. B. die Analyse eine Zusammensetzung, welche am einfachsten durch die Formel $C_5 H_2 O_2$ ausgedrückt wird; das specifische Gewicht des Dampfes wurde = 3,375 gefunden; der Quotient aus diesem specifischen Gewichte in das aus der Formel folgende Aequivalentgewicht ist $\frac{48}{3,375} = 14,2$, und es kann kein Zweifel sein, dass hier unter den genau ermittelten Zahlen auf 14,44 hingewiesen ist, dass nämlich dem Furfurol mit der Formel $C_5H_2O_2$ eine Condensation auf 2 Vol. zukomme. Unentschieden bleibt hier zunächst, ob nicht die Formel des Furfurols zu verdoppeln und $C_{10} H_4 O_4$ zu schreiben ist, für welche Formel die Condensation die bei organischen Verbindungen gewöhnliche auf 4 Volume wäre. Aber eine Bestätigung für die Analyse und für die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes liegt jedenfalls darin, dass die aus der Analyse folgende Formel ($C_5H_2O_2$ oder $C_{10}H_4O_4$) zu einem Aequivalentgewicht führt, welches zusammen mit dem gefundenen specifischen Gewichte des Dampfes ein Resultat giebt, das mit den bei gasförmigen Substanzen anerkannt herrschenden Regelmässigkeiten übereinstimmt. Wäre die Analyse und damit das der daraus abgeleiteten Formel entsprechende Aequivalentgewicht unrichtig, oder die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes mit groben Fehlern behaftet, so würde der Quotient aus dem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht höchst wahrscheinlich mit keiner der drei Zahlen 7,22, 14,44, 28,88 auch nur annähernd übereinstimmen, und dieser Umstand würde darauf aufmerksam machen, dass etwas in den erhaltenen Resultaten — die Formel oder das specifische Gewicht — fehlerhaft sei.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, hängt das specifische Gewicht einer gas- oder dampfförmigen Substanz davon ab, wie gross das Aequivalentgewicht derselben ist und auf wieviel Volume 1 Aeq. der Substanz condensirt ist. Die Art der Vergleichung eines gefundenen specifischen Gewichtes mit dem sich theoretisch berechnenden, welche eben erörtert wurde, ist unabhängig davon, ob das specifische Gewicht der Bestandtheile einer Verbindung (für den gasförmigen Zustand) bekannt sei oder nicht. Die Formel einer Verbindung kommt hierbei nur insofern in Betracht, als sie zur Feststellung des Aequivalentgewichtes nöthig ist; weiter aber wird nicht berücksichtigt, welche Elemente und wieviel Aequivalente eines jeden in die Verbindung eingehen. In der That zeigt sich bei sehr vielen Verbindungen, dass das specifische Gewicht mit der Grösse des Aequivalentgewichtes zusammenhängt und nicht dadurch bedingt ist, wieviel Aequivalente von Elementen, und welcher Elemente, das Aequivalentgewicht der Verbindung als Summe sich ergeben lassen. So z. B. haben Caproylalkohol, $C_{12}H_{14}O_2$, propionsaures Aethyl, $C_{10}H_{10}O_4$, und die als wasserfreie Essigsäure bezeichnete Verbindung $C_8H_6O_6$ sehr verschiedene Formeln, aber alle diese Substanzen haben dasselbe Aequivalentgewicht 102 und auch alle dasselbe specifische Gewicht im Dampfzustande 3,532; Kohlensäure, CO_2, und Stickoxydul, NO, haben dasselbe Aequivalentgewicht 22 und dasselbe specifische Gewicht 1,524; Ameisensäure, $C_2H_2O_4$, und Weingeist, $C_4H_6O_2$, haben dasselbe Aequivalentgewicht 46 und dasselbe specifische Gewicht im Dampfzustande 1,593; die so äusserst ungleich zusammengesetzten Verbindungen Phenol, $C_{12}H_6O_2$, und sogenanntes Zweifach-Schwefelmethyl, $C_4H_6S_4$, haben dasselbe Aequivalentgewicht 94 und dasselbe specifische Gewicht im Gaszustande 3,255. Durchweg zeigen Verbindungen von gleichem Aequivalentgewichte im Gas- oder Dampfzustande entweder gleiche specifische Gewichte oder solche, welche untereinander in den einfachsten Verhältnissen stehen. Deshalb erscheint es allerdings gerechtfertigt, das specifische Gewicht nur mit dem Aequivalentgewichte zu vergleichen, ohne Rücksicht darauf, aus was sich das letztere zusammensetzt.

Eine andere Anschauungs- und Berechnungsweise für das specifische Gewicht ist indessen die gewöhnlichere, welche bei Verbindungen die specifischen Gewichte der Bestandtheile im gasförmigen Zustande berücksichtigt. Diese Berechnungsweise ist umständlicher und involvirt öfters unbewiesene Annahmen, aber als die gewöhnlich angewandte muss sie hier besprochen werden.

Erinnern wir uns, dass das Volum einer gasförmigen (oder dampfförmigen) Verbindung immer in einem einfachen Verhältniss steht zu der Summe der gasförmigen Bestandtheile (S. 724). Wenn man auf Grund der Formel, welche die Zusammensetzung nach Aequivalenten der Bestandtheile angiebt, ausdrückt, wieviel Volume der gasförmigen Bestandtheile sich zur Bildung der Verbindungen vereinigen, so erfüllt

die entstehende Verbindung erfahrungsgemäss 1, oder 2, oder 4 Volume; dies entspricht dem, was wir oben als Condensation auf 1, oder 2, oder 4 Volume bezeichneten. Bei der Ableitung, wieviel Volume gasförmiger Bestandtheile zusammentreten, muss man berücksichtigen, dass gleichviel Aequivalente verschiedener Körper nicht immer gleichviel Volumen entsprechen. Setzen wir bei Sauerstoff das von 1 Aeq. erfüllte Volum $= 1$, so ist z. B. bei Schwefel das von 1 Aeq. erfüllte Volum $= \frac{1}{3}$, bei Wasserstoff oder Stickstoff oder Chlor oder Jod $= 2$. Die relativen Gewichte gleicher Volume werden durch die specifischen Gewichte gegeben; man betrachtet das Gewicht der Volumeinheit als ausgedrückt durch das specifische Gewicht.

Wenn die Formel des Jodwasserstoffs $= JH$ ist, so ergiebt sich die Zusammensetzung nach Volumen und die relativen Gewichtsmengen der in diesen Volumen enthaltenen Bestandtheile (das specifische Gewicht des Joddampfes ist $= 8{,}802$, das des Wasserstoffgases $= 0{,}0693$):

1 Aeq. Jod entspricht 2 Vol. Dampf, welche wiegen	2 . 8,802	= 17,604
1 Aeq. Wasserstoff entspricht 2 Vol., welche wiegen	2 . 0,0693	= 0,139
Summe dieser Gewichte		17,743

Wenn die hier angeführten Volume der Bestandtheile 1 Volum der Verbindung gäben (die Verbindung auf 1 Volum condensirt wäre), müsste das specifische Gewicht derselben (d. i. das Gewicht der Volumeinheit) $= 17{,}743$ sein. Gäben sie 2 Volume der Verbindung (wäre diese auf 2 Volume condensirt), so wäre das specifische Gewicht oder das Gewicht von 1 Volum der Verbindung $= \frac{17{,}743}{2} = 8{,}871$. Geben sie 4 Volume der Verbindung (ist diese auf 4 Volume condensirt), so ist das specifische Gewicht $= \frac{17{,}743}{4} = 4{,}436$. Mit dem letzteren Resultate stimmt aber das empirisch gefundene specifische Gewicht des Jodwasserstoffgases, 4,40, fast genau überein; man betrachtet demgemäss das Jodwasserstoffgas JH als auf 4 Volume condensirt, und hat für sein theoretisches specifisches Gewicht 4,436, genau so wie es sich oben (S. 734) ergab.

Die empirische Bestimmung des specifischen Gewichtes der Verbindung dient auch hier dazu, unter den möglichen Condensationen die wirklich stattfindende zu erkennen; das nach einer der möglichen Condensationen sich berechnende specifische Gewicht muss mit dem durch einen directen Versuch gefundenen innerhalb der Grenze der Versuchsfehler übereinstimmen.

Für die Bestimmung der Condensation, welche der wasserfreien Schwefelsäure, SO_3, im Dampfzustande zukommt, und die Berechnung des theoretischen specifischen Gewichtes ihres Dampfes hätte man (das specifische Gewicht des Schwefeldampfes ist $= 6{,}639$):

1 Aeq. Schwefel entspricht $^1/_3$ Vol. Dampf, welches wiegt	$^1/_3 \cdot 6{,}639 = 2{,}213$
3 Aeq. Sauerstoff entsprechen 3 Vol., welche wiegen	$3 \cdot 1{,}108 = 3{,}324$
Summe der Gewichte	5,537

Bei einer Condensation von SO_3 auf 1 Volum müsste das specifische Gewicht des Dampfes $= 5{,}537$ sein, bei einer Condensation auf 2 Volume $= \frac{5{,}537}{2} = 2{,}769$, und bei einer Condensation auf 4 Volume $= \frac{5{,}537}{4} = 1{,}384$. Das gefundene specifische Gewicht 3,0 kommt dem zweiten dieser möglichen specifischen Gewichte am nächsten, und dieses wird deshalb als das richtigere theoretische specifische Gewicht des Dampfes der wasserfreien Schwefelsäure betrachtet und für letztere, bei der Formel SO_3, eine Condensation auf 2 Volume angenommen.

Diese Art der Rechnung ist unbequem, weil man immer erst die Aequivalente der Bestandtheile, welche sich zur Verbindung vereinigen, auf Volume reduciren muss, und das specifische Gewicht der Bestandtheile im gas- oder dampfförmigen Zustande als bekannt vorausgesetzt werden muss. Häufig ist letzteres gar nicht der Fall; für die Berechnung des specifischen Gewichtes des Zinnchlorids, des Titanchlorids und vieler anderer Verbindungen fehlt die Kenntniss ganz und gar, welches specifische Gewicht man dem einen ihrer Bestandtheile im Dampfzustande beilegen soll.

Das specifische Gewicht des Kohlenstoffs im Dampfzustande ist unbekannt. Um die Rechnung für das specifische Gewicht der Dämpfe organischer Verbindungen nach der eben in Rede stehenden Weise auszuführen, hat man zu bestimmen gesucht, welches specifische Gewicht dem Kohlenstoffdampf mit Wahrscheinlichkeit zukomme.

Sehen wir ab von dem Schwefel, welcher einen vereinzelten Fall bildet, so erfüllt 1 Aeq. jedes anderen bis jetzt in dieser Beziehung untersuchten Elementes im Gas- oder Dampfzustande entweder denselben Raum, wie 1 Aeq. Sauerstoffgas, oder den zweifachen. Es ist die Frage, ob für den Kohlenstoff das erstere oder das letztere mit grösserer Wahrscheinlichkeit anzunehmen sei. Erfüllt 1 Aeq. Kohlenstoffdampf denselben Raum wie 1 Aeq. Sauerstoffgas, so entsteht die Kohlensäure CO_2 durch die Vereinigung von 1 Vol. Kohlenstoffdampf mit 2 Vol. Sauerstoffgas, das Kohlenoxyd CO durch die Vereinigung von 1 Vol. Kohlenstoffdampf mit 1 Vol. Sauerstoffgas. Erfüllt hingegen 1 Aeq. Kohlenstoffdampf den zweifachen Raum wie 1 Aeq. Sauerstoffgas, so entsteht die Kohlensäure durch die Vereinigung von 2 Vol. Kohlenstoffdampf mit 2 Vol. Sauerstoffgas, das Kohlenoxyd durch die Vereinigung von 2 Vol. Kohlenstoffdampf mit 1 Vol. Sauerstoffgas. Die Erfahrung zeigt, dass gewöhnlich bei der Vereinigung gleicher Volume zweier Gase keine Condensation eintritt, sondern das Volum der Verbindung gleich ist

der Summe der Volume der Bestandtheile (1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoffgas geben z. B. 2 Vol. Chlorwasserstoffgas, 1 Vol. Stickstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben 2 Vol. Stickoxydgas); dass aber bei der Vereinigung von 1 Vol. eines Gases mit 2 Vol. eines anderen die entstehende Verbindung 2 Vol. erfüllt (1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas geben z. B. 2 Vol. Wasserdampf, 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Stickstoffgas geben 2 Vol. Stickoxydulgas). Bei der Umwandlung von Sauerstoffgas in Kohlensäuregas bleibt nun das Volum ungeändert, und bei der Umwandlung von Sauerstoffgas in Kohlenoxydgas verdoppelt sich das Volum des ersteren. Diese Erscheinungen sprechen dafür, es sei in dem Kohlensäuregase CO_2 auf 2 Vol. Sauerstoff 1 Vol. Kohlenstoffdampf, und in dem Kohlenoxydgase CO auf 1 Vol. Sauerstoff 1 Vol. Kohlenstoffdampf enthalten; d. h. es erfülle 1 Aeq. Kohlenstoff im Dampfzustande denselben Raum wie 1 Aeq. Sauerstoffgas. Dann ist für das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfes anzunehmen, es verhalte sich zu dem des Sauerstoffgases (1,108) wie das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs (6) zu dem des Sauerstoffs (8); das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfes bestimmt sich hiernach zu 0,831. Dieses Resultat ist allerdings nur ein unter gewissen Voraussetzungen richtiges; einige Chemiker nahmen in der That, doch mit weniger Wahrscheinlichkeit an, 1 Aeq. Kohlenstoff entspreche 2 Vol. Dampf, und dann wäre das specifische Gewicht dieses Dampfes nur halb so gross, als es sich eben ergab, nämlich = 0,4155.

Nimmt man für den Kohlenstoff an, 1 Aeq. desselben entspreche 1 Vol. Dampf und das specifische Gewicht des letzteren sei 0,831, so berechnen sich die theoretischen specifischen Gewichte und Condensationen der organischen Verbindungen im Gaszustande ganz den vorhergehenden Beispielen entsprechend. Für den Essigäther, $C_8H_8O_4$, für dessen Dampf das specifische Gewicht zu 3,112 bestimmt wurde (vergl. S. 735), wäre z. B. die Rechnung:

8 Aeq. Kohlenstoff entsprechen 8 Vol. Dampf, welche wiegen	8 . 0,831	= 6,648
8 Aeq. Wasserstoff entsprechen 16 Vol., welche wiegen	16 . 0,0693	= 1,109
4 Aeq. Sauerstoff entsprechen 4 Vol., welche wiegen	4 . 1,108	= 4,432
Summe dieser Gewichte		12,189

Mit dem gefundenen specifischen Gewichte stimmt die Annahme einer Condensation auf 4 Volume, nach welcher sich das theoretische specifische Gewicht zu $\frac{12,189}{4} = 3,047$ (wie oben, S. 735) berechnet.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und specifischem Gewicht bei festen und flüssigen Körpern.

Bei den festen und bei den flüssigen Körpern sind die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem specifischen Gewichte weniger einfach und noch nicht mit solcher Bestimmtheit erkannt, als dies für die gasförmigen Körper der Fall ist. Auch bei den ersteren Körpern ergeben sich indessen Regelmässigkeiten in dieser Beziehung, welche auch hier am deutlichsten hervortreten, wenn man die durch äquivalente Gewichtsmengen erfüllten Räume vergleicht. Die relativen Raumerfüllungen, welche äquivalenten Gewichtsmengen fester und flüssiger Körper zukommen, erfährt man wiederum, wenn man mit den specifischen Gewichten derselben in die Aequivalentgewichte dividirt; jene Raumerfüllungen sind dann durch die Quotienten gegeben. Verhalten sich die Aequivalent- oder Atomgewichte zweier Körper wie A zu B, ihre specifischen Gewichte wie a zu b, so verhalten sich die durch jene Gewichte erfüllten Räume wie die Quotienten $\frac{A}{a}$ zu $\frac{B}{b}$.

Man hat die so sich ergebenden Quotienten als Aequivalentvolume, Atomvolume oder specifische Volume bezeichnet; diese Benennungen bedeuten alle dasselbe, wenn man nicht etwa das Aequivalentgewicht für etwas von dem Atomgewichte Verschiedenes hält. Wir gebrauchen hier den in der letzteren Zeit gewöhnlich angewendeten Ausdruck: specifisches Volum. Wie die Aequivalent- oder Atomgewichte die Gewichtsverhältnisse angeben, nach welchen sich die Körper zu chemischen Verbindungen vereinigen, so geben die specifischen Volume die von diesen Gewichten erfüllten Räume an, oder sie drücken aus, nach welchen Volumverhältnissen sich die Körper zu chemischen Verbindungen vereinigen; der Begriff des specifischen Volums setzt sich in der eben angeführten Weise aus dem des Aequivalentgewichtes und dem des specifischen Gewichtes zusammen.

Man betrachtet die Aequivalent- oder Atomgewichte als die relativen Gewichte der einzelnen Atome verschiedener Körper ausdrückend. Die specifischen Volume (Aequivalent- oder Atomvolume) darf man aber nicht als die relativen Volume der einzelnen Atome verschiedener Körper ausdrückend betrachten. — Es ist unmöglich, die Eigenschaften eines einzelnen Atomes eines Körpers unmittelbar zu untersuchen. Auf das Verhältniss der Gewichte der einzelnen Atome zweier verschiedener Körper kann man aus dem Verhältniss der Gewichte grösserer Mengen von beiden schliessen, wenn man Grund hat, in jeder dieser grösseren Mengen gleichviel einzelne Atome anzunehmen, oder wenn die Voraussetzung gerechtfertigt ist, dass die Anzahl der einzelnen Atome in der einen grösseren Menge zu der in der anderen in einem einfachen und

bekannten Verhältnisse stehe. — Das specifische Gewicht lässt sich gleichfalls nicht für einzelne Atome, sondern nur für grössere Mengen oder Aggregate von Atomen bestimmen; aber während man bezüglich des Atomgewichts auf das Verhältniss der Gewichte einzelner Atome verschiedener Körper schliessen kann, ist dieses bezüglich des specifischen Gewichts nicht ebenso der Fall. In jedem Aggregat von Atomen berühren sich diese nicht unmittelbar, sondern sie sind durch Zwischenräume — nach der gewöhnlichen Annahme (vgl. S. 679 f.) durch Wärmesphären, welche jedes einzelne Atom umgeben — getrennt. Das Vorhandensein dieser Zwischenräume hat keinen Einfluss auf das Gewicht des Aggregats von Atomen, wohl aber einen auf das Volum und mithin auf das specifische Gewicht desselben. Während man für solche Massen zweier Körper, für welche die Voraussetzung eines Gehalts an gleichviel Atomen gerechtfertigt erscheint, das Verhältniss der absoluten Gewichte der Massen auch als das der Atomgewichte beider Körper betrachten kann, könnte das Verhältniss der specifischen Gewichte der Massen als das der specifischen Gewichte der einzelnen Atome nur dann betrachtet werden, wenn die Zwischenräume im Vergleich zu dem Volum der Atome selbst verschwindend klein sind, oder wenn bei jedem der Körper die Grösse der Zwischenräume zu dem von den Atomen selbst erfüllten Raume in demselben Verhältniss steht. Aber es ist kein Anhaltspunkt vorhanden, wann man einen der beiden letzteren Umstände voraussetzen dürfte. Die Quotienten aus den beobachteten specifischen Gewichten in die Aequivalentgewichte geben somit auch nicht das Verhältniss der Volume je eines Atoms der verschiedenen Körper, sondern nur das der Volume solcher Quantitäten, welche durch die Aequivalent- oder Atomgewichte ausgedrückt werden, und in welchen man eine gleichgrosse Anzahl Atome voraussetzt; diese Volume sind aber ausser durch den Raum der Atome selbst auch noch durch die sie umhüllenden Wärmesphären erfüllt. Will man diese Quotienten (die specifischen Volume) auf die einzelnen Atome beziehen, so muss man sie betrachten als die relativen Volume der einzelnen Atome sammt der sie umgebenden Wärmesphären, nicht aber als die Volume der einzelnen Atome für sich. Sicherer aber ist, von der Beziehung dieser Quotienten zu den Volumen der einzelnen Atome ganz abzusehen und sie nur zu betrachten als den Ausdruck der relativen Volume, welche von äquivalenten Gewichtsmengen verschiedener Körper erfüllt werden.

In diesem Sinne kann man auch von den specifischen Volumen gasförmiger Körper sprechen, und diese sind dann dasselbe, was wir S. 730 f. als relative Raumerfüllung äquivalenter Gewichtsmengen bezeichneten. Die dort gefundene Regelmässigkeit lässt sich dann so aussprechen: die specifischen Volume gas- oder dampfförmiger Substanzen sind entweder gleich oder stehen in einfachen Verhältnissen zueinander.

Die specifischen Volume der gasförmigen Substanzen lassen sich

nicht unmittelbar mit denen der festen und flüssigen vergleichen; abgesehen davon, dass das specifische Gewicht bei den ersteren Körpern auf das der atmosphärischen Luft, bei den letzteren auf das des Wassers als Einheit bezogen wird, so dass die Quotienten aus den specifischen Gewichten in die Aequivalentgewichte nicht geradezu vergleichbar sind — ist für dieselbe Substanz die Grösse der Zwischenräume zwischen den Atomen im gasförmigen und im nicht-gasförmigen Zsutand eine ganz verschiedene. Selbst die festen und die tropfbar flüssigen Körper sind in Hinsicht auf das specifische Volum im Allgemeinen nicht vergleichbar, wenn auch bei einigen Substanzen das specifische Gewicht für den festen Zustand von dem für den flüssigen nicht viel verschieden ist.

Auch die specifischen Volume der festen und flüssigen Körper sind nur relative Zahlen; jede solche Zahl hat nur in Beziehung auf eine andere eine Bedeutung. Das Aequivalentgewicht des Schwefels ist z. B. = 16, sein specifisches Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur (für die rhombische Modification) = 2,07; das Aequivalentgewicht des Bleis ist = 103,7, sein specifisches Gewicht = 11,33. Der Quotient aus dem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht ist bei Schwefel = 7,7, bei Blei = 9,2; d. h. die Volume Schwefel und Blei (bei gewöhnlicher Temperatur gemessen), welche von äquivalenten Gewichtsmengen dieser beiden Körper erfüllt werden (und welche z. B. bei der Bildung von Schwefelblei, PbS, zusammentreten), verhalten sich wie 7,7 zu 9,2. — Da bei festen und flüssigen Körpern das specifische Gewicht zugleich das Gewicht von 1 CC. der Substanz in Grammen angiebt, so bedeuten, wenn man sich die Aequivalentgewichte auf Gramme bezogen denkt, die Zahlen für die specifischen Volume Cubikcentimeter. (Wenn 2,07 Grm. Schwefel 1 CC. erfüllen, so erfüllen 16 Grm. 7,7 CC.; wenn 11,33 Grm. Blei 1 CC. erfüllen, so erfüllen 103,7 Grm. 9,2 CC.)

Die specifischen Volume fester Körper zeigen nicht so einfache Regelmässigkeiten, wie sie sich bei den Gasen ergaben. Die specifischen Volume der Elemente im festen Zustande sind sehr ungleich, und stehen im Allgemeinen nicht in einfachen Verhältnissen zueinander. Es ist z. B. bei

	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.
Eisen	28	7,80	3,6
Platin	98,7	21,53	4,6
Cadmium	56	8,60	6,5
Zinn	58	7,30	8,0
Blei	103,7	11,33	9,2
Arsen	75	5,63	13,3
Antimon	120,3	6,72	17,9
Natrium	23	0,97	23,7
Jod	127,1	4,95	25,7
Kalium	39,2	0,86	45,6

Hier zeigen sich in keiner Weise solche einfache Verhältnisse in den von äquivalenten Gewichtsmengen der verschiedenen festen Elemente erfüllten Räumen, wie dieses bei den gasförmigen (S. 731) der Fall war. Zu berücksichtigen ist indessen, dass die Raumerfüllung sich mit der Temperatur ändert, und dass es sehr unwahrscheinlich ist, ob die specifischen Volume der festen Körper geradezu so verglichen werden dürfen, wie sie sich aus den Beobachtungen des specifischen Gewichts für ungefähr eine und dieselbe Temperatur (die mittlere Lufttemperatur oder eine davon nur wenig abweichende) ableiten. Bei den gasförmigen Körpern sind allerdings die Raumerfüllungen äquivalenter Gewichtsmengen dann vergleichbar, wenn sie bei gleicher Temperatur gemessen werden, aber bei den flüssigen Körpern sind, wie S. 752 f. näher erörtert wird, nicht absolut gleiche Temperaturen, sondern solche, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe der verschiedenen Flüssigkeiten gleich ist, die Temperaturen, bei welchen die Raumerfüllungen äquivalenter Gewischtsmengen verschiedener Substanzen vergleichbar sind. Es ist wahrscheinlich, dass diese Raumerfüllungen, die specifischen Volume, bei festen Körpern vergleichbar sind bei den Schmelzpunkten derselben, da bei diesen die Wärme auf die festen Körper denselben Einfluss ausübt. Bei grösserem Abstande vom Schmelzpunkte ist aber das specifische Volum eines festen Körpers kleiner, als bei geringerem Abstande von demselben. Die verschiedenen festen Elemente haben nun sehr ungleiche Schmelzpunkte; ihr specifisches Volum ist fast bei allen nur für die mittlere Temperatur bekannt, also bei den verschiedenen Elementen für sehr ungleiche Abstände vom Schmelzpunkte. Dass ihre specifischen Volume keine einfacheren Verhältnisse zeigen, mag zum Theil darauf beruhen, dass wir dieselben noch nicht für wirklich vergleichbare Temperaturen, für die Schmelzpunkte z. B., kennen, da die

Ausdehnung durch die Wärme nur für wenige Elemente bis zu den Schmelzpunkten derselben untersucht worden ist. — Eine andere Schwierigkeit für eine solche Vergleichung der specifischen Volume liegt darin, dass dasselbe Element, je nachdem es amorph oder krystallinisch, oder je nachdem es in Einer oder in einer anderen wesentlich verschiedenen Form krystallisirt ist, verschiedene specifische Gewichte und damit auch verschiedene specifische Volume zeigen kann (vergl. S. 689 und 695).

Bei einigen Gruppen von Elementen finden sich indessen für den festen Zustand ganz ähnliche Regelmässigkeiten wieder, wie die für den gasförmigen Zustand gefundenen, nämlich Gleichheit der specifischen Volume. Es ist z. B. bei

	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.
Eisen	28	7,80	3,6
Kobalt	29,5	8,51	3,5
Kupfer	31,7	8,93	3,6
Mangan	27,6	8,01	3,5
Nickel	29,6	8,82	3,4

mithin die Raumerfüllung äquivalenter Gewichtsmengen fast genaue dieselbe; ebenso bei

	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.
Iridium	99	21,80	4,5
Palladium	53,3	11,80	4,6
Platin	98,7	21,53	4,6
Rhodium	52,2	11,2	4,7
oder bei			
Molybdän	46	8,64	5,3
Wolfram	92	17,22	5,3
oder bei			
Gold	197	19,34	10,2
Silber	108,1	10,57	10,2

Die vorstehenden Beispiele zeigen, dass namentlich solche Elemente im festen Zustande ein gleiches specifisches Volum zeigen, welche isomorph sind (wie Silber und Gold) oder welche als entsprechende Ele-

mente in isomorphe Verbindungen eingehen; die vorstehenden Gruppen von Verbindungen reihen sich denjenigen an, welche S. 712 ff. auf Grund des Isomorphismus zusammengestellt wurden, ohne dass indess immer alle Glieder in jeder der dort aufgezählten Gruppen gleiches specifisches Volum im festen Zustande hätten.

Die Beziehungen zwischen der Krystallform und dem specifischen Volum — sofern isomorphen Elementen öfters auch gleiches specifisches Volum zukommt — finden sich bei den Verbindungen wieder. Verbindungen, welche bei ähnlicher atomistischer Zusammensetzung gleiche Krystallform besitzen, haben im Allgemeinen sehr nahe dasselbe specifische Volum; d. h. äquivalente Gewichtsmengen von ihnen erfüllen gleich grosse Räume, oder ihre specifischen Gewichte verhalten sich wie die Aequivalentgewichte. Gleiche, dem regulären Systeme angehörige Krystallform haben z. B. die Verbindungen:

	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.
MgO, Al_2O_3	71,4	3,45	20,7
ZnO, Al_2O_3	92,0	4,58	20,1
MgO, Cr_2O_3	97,4	4,87	20,0
ZnO, Cr_2O_3	118,0	5,31	22,2
ZnO, Fe_2O_3	120,6	5,13	23,5
FeO, Fe_2O_3	116,0	5,09	22,8

Bei einzelnen unter diesen Verbindungen ist das Aequivalentgewicht und das specifische Gewicht sehr verschieden, während die Grösse des von äquivalenten Gewichtsmengen erfüllten Raumes nur wenig schwankt.

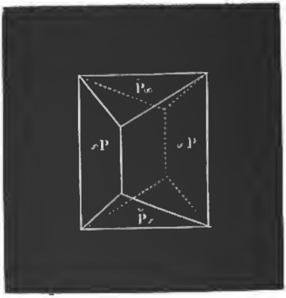
Gleiche (rhombische) Krystallform haben z. B. auch die Verbindungen:

	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.
$MgO, SO_3 + 7HO$	123	1,751	70,2
$ZnO, SO_3 + 7HO$	143,6	2,036	70,5

Wenn die Krystallform isomorpher Verbindungen nicht dem regulären Systeme angehört (in diesem ist für gleiche Formen keine Verschiedenheit der Winkel denkbar) und nicht ganz gleich ist, sondern sich Verschiedenheiten in den Neigungswinkeln der Flächen zeigen, so sind die specifischen Volume um so annähernder gleich gross, je mehr Ueber-

einstimmung in der Grösse der entsprechenden Winkel stattfindet. Es sind z. B. die Krystallformen der kohlensauren Salze von Baryt, Strontian, Bleioxyd und Kalk (als Arragonit) zwar sehr ähnliche, aber nicht ganz gleiche. Die Fig. 496 zeigt die für sie vorzugsweise wichtigen Flä-

Fig. 496.



chen, welche bei den verschiedenen Salzen unter verschiedenen Winkeln zusammenstossen (in der folgenden kleinen Tabelle bedeutet $\infty P : \infty P$ den Winkel, unter welchem die beiden vorderen Flächen ∞P zusammenstossen; $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ den Winkel, unter welchem die beiden vorderen Flächen $\breve{P}\infty$ zueinander geneigt sind). Vergleicht man die specifischen Volume dieser Salze und die entsprechenden Winkel:

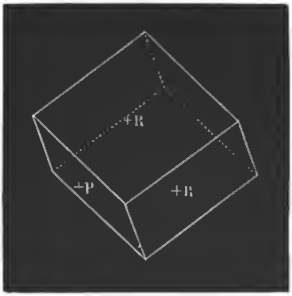
	Aequivalentgewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.	$\infty P : \infty P$	$\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$
BaO, CO_2	98,5	4,30	22,9	61° 30′	73° 6′
SrO, CO_2	73,8	3,60	20,5	62° 44′	71° 48′
PbO, CO_2	133,7	6,47	20,7	62° 46′	71° 47′
CaO, CO_2	50	2,93	17,1	63° 44′	71° 33′

so sieht man, wie bei den zwei Salzen, welche am vollkommensten isomorph sind (kohlensaurer Strontian und kohlensaures Bleioxyd), auch die specifischen Volume am annäherndsten übereinstimmen. Es zeigt sich deutlich, dass hier einem Grössersein des specifischen Volums ein Spitzersein des Winkels $\infty P : \infty P$ und ein Stumpfersein des Winkels $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ entspricht. Vergrössert man das specifische Volum eines dieser Salze durch Erwärmung (wo das specifische Gewicht kleiner, der Quotient aus dem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht also grösser wird), so zeigt sich in der That ein Spitzerwerden des Winkels

$\infty P : \infty P$ und ein Stumpferwerden des Winkels $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ an dem erwärmten Krystall.

Mehrere kohlensaure Salze — die des Zinkoxyds, der Magnesia, des Eisenoxyduls, des Manganoxyduls und des Kalks (als Kalkspath) — krystallisiren in derselben rhomboëdrischen Form und werden als isomorph betrachtet; die Uebereinstimmung in der Krystallform ist indessen nur eine annähernde, denn an derselben Krystallgestalt stossen bei den verschiedenen Salzen die Flächen nicht genau unter demselben Winkel zusammen. An den der Fig. 497 ähnlich sehenden Rhomboëdern, welche

Fig. 497.



aus diesen Salzen durch Spaltung erhalten werden können, sind die Flächen in den Endkanten unter dem in der folgenden Zusammenstellung mit R : R bezeichneten Winkel zueinander geneigt; vergleicht man die specifischen Volume mit diesen Winkeln:

	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.	R : R
ZnO, CO_2	62,6	4,40	14,2	107° 40′
MgO, CO_2	42	2,94	14,3	107° 25′
FeO, CO_2	58	3,76	15,4	107° 0′
MnO, CO_2	57,6	3,74	15,4	106° 51′
CaO, CO_2	50	2,72	18,4	105° 5′

so ergiebt sich auch hier für diejenigen Verbindungen, bei welchen die Uebereinstimmung in den Winkeln am grössten ist, die annäherndste Uebereinstimmung in den specifischen Volumen. Einem grösseren specifischen Volum entspricht hier ein weniger stumpfer Endkantenwinkel des Rhomboëders, und diese Beziehung zwischen specifischem Volum

und Krystallform würde noch deutlicher hervortreten, wenn die Bestimmung des specifischen Gewichts und die Winkelmessungen an chemisch-reinen Substanzen hätten vorgenommen werden können. Wenn eine dieser rhomboëdrisch-krystallisirten Substanzen erwärmt und ihr specifisches Volum dadurch grösser wird, so wird der Endkantenwinkel des Rhomboëders weniger stumpf (vergl. S. 198).

Es wurde oben, S. 721 f., das Auftreten übereinstimmender Krystallform bei Verbindungen besprochen, welche keine Analogie in der atomistischen Zusammensetzung zeigen; auch in diesen Fällen zeigen die specifischen Volume der Verbindungen manchmal einfache Verhältnisse. Das salpetersaure Kali krystallisirt in rhombischen Krystallen, deren Winkel ∞P : ∞P am meisten Uebereinstimmung mit dem des kohlensauren Baryts (vergl. S. 746) zeigt; das salpetersaure Natron krystallisirt in der rhomboëdrischen Form des Kalkspaths. Vergleicht man ein 1 Aeq. des salpetersauren Salzes mit 2 Aeq. des gleichgestalteten kohlensauren (vergl. S. 721 f.), so findet man:

	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.	∞P : ∞P	P̆∞ : P̆∞
$KO, NO_5 = KNO_6$	101,2	2,14	47,3	61° 0′	70° 4′
$2(BaO, CO_2) = Ba_2C_2O_6$	197,0	4,30	45,8	61°30′	73° 6′
				R : R	
$NaO, NO_5 = NaNO_6$	85	2,26	37,6	106° 33′	
$2(CaO, CO_2) = Ca_2C_2O_6$	100	2,72	36,8	105° 5′	

also nahezu Gleichheit der specifischen Volume. Diese annähernde Uebereinstimmung der specifischen Volume giebt indessen keine Erklärung dafür ab, dass die Formen der hier verglichenen Salze so ähnliche sind, denn sehr oft findet sich nahe Uebereinstimmung in den specifischen Volumen bei Verbindungen, deren Krystallformen gar nichts Uebereinstimmendes zeigen.

Für eigentlich isomorphe Verbindungen, welche bei gleicher atomistischer Zusammensetzung gleiche oder nahezu gleiche Krystallform haben, ergab sich in dem Vorhergehenden gleiches oder annähernd gleiches specifisches Volum. Im Gegensatz hierzu kann man das S. 695 angeführte Resultat, dass dimorphe Substanzen in ihren verschiedenen Modificationen verschiedene specifische Gewichte haben, auch so ausdrücken, dass einer und derselben Substanz bei wesentlich verschiedener Krystallform verschiedene specifische Volume zukommen

Wie das specifische Volum einer festen Verbindung, und damit auch das specifische Gewicht derselben *), von ihrer Zusammensetzung abhängt, ist noch nicht mit Sicherheit erforscht. Doch ist Eine Regelmässigkeit erkannt, welche sich in vielen Fällen zeigt, wenn auch nicht selten Ausnahmen vorkommen. Diese Regelmässigkeit ist: dass, wenn man mit den specifischen Volumen analoger Verbindungen die specifischen Volume der entsprechenden Bestandtheile vergleicht, sehr oft die sich ergebende Differenz dieselbe ist. Es entspricht dann einer gleichen Differenz in der atomistischen Zusammensetzung oder in den Aequivalentgewichten eine gleiche Differenz in den specifischen Volumen. Vergleicht man z. B. die specifischen Volume der salpetersauren Salze von Blei und Silber mit denen der darin enthaltenen Metalle:

Formel.	Differenz.	Aequivalentgewicht.	Differenz.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.	Differenz.
PbO, NO_5	NO_6	165,7	62	4,40	37,7	28,5
Pb		103,7		11,33	9,2	
AgO, NO_5	NO_6	170,1	62	4,37	38,9	28,7
Ag		108,1		10,57	10,2	

so ergiebt sich, dass dem Zutreten von NO_6, durch welches 1 Aeq. eines Metalls in ein salpetersaures Salz verwandelt wird, in beiden Fällen dieselbe Vergrösserung des specifischen Volums (28,6 im Mittel) entspricht; man drückt dies so aus, dass man sagt, der Atomgruppe NO_6 komme in diesen salpetersauren Salzen das specifische Volum 28,6 zu, während man annimmt, Blei und Silber seien in diesen Salzen noch mit der Raumerfüllung, d. h. mit dem specifischen Volum enthalten, welches sie auch für sich, im freien Zustande, zeigen.

Vergleicht man die specifischen Volume mehrerer Oxyde mit denen der darin enthaltenen Metalle, so ergiebt sich Aehnliches:

*) Wie das specifische Volum eines Körpers durch Division des specifischen Gewichts in das Aequivalentgewicht erhalten wird, lässt sich umgekehrt das specifische Gewicht durch Division des specifischen Volums in das Aequivalentgewicht erhalten, wenn das specifische Volum bekannt ist.

Formel	Differenz.	Aequivalent-gewicht.	Differenz.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.	Differenz.
PbO Pb	O	111,7 103,7	8	9,36 11,33	11,9 9,2	2,7
CdO Cd	O	64 56	8	7,00 8,60	9,1 6,5	2,6
CuO Cu	O	39,7 31,7	8	6,43 8,93	6,2 3,6	2,6
ZnO Zn	O	40,6 32,6	8	5,65 7,13	7,2 4,6	2,6
Fe_2O_3 Fe_2	3O	80 56	3 . 8	5,22 7,80	15,3 7,2	8,1=3.2,7

Hier entspricht dem Hinzutreten von 1 Aeq. Sauerstoff zu einem Metall immer ein nahezu gleiches Grösserwerden des specifischen Volums, um etwa 2,6, und wenn man annimmt, in diesen Oxyden komme dem darin enthaltenen Metalle noch dasselbe specifische Volum zu, wie im freien Zustande, so ist der einfachste Ausdruck für diese Regelmässigkeit, Einem Aequivalent Sauerstoff selbst das specifische Volum 2,6 beizulegen.

Es scheint hiernach, man könne das specifische Volum einer festen Verbindung als die Summe der specifischen Volume ihrer Bestandtheile betrachten, von welchen letzteren specifischen Volumen man einige (in den vorhergehenden Beispielen die specifischen Volume der Metalle) so annimmt, wie sie nach den directen Beobachtungen des specifischen Gewichts für diese Körper sich ergeben; andere aber (in den vorhergehenden Beispielen die specifischen Volume von NO_6 in den salpetersauren Salzen und von O in den Oxyden) so, wie sie sich als constante Differenz ergeben, wenn man die specifischen Volume der ersteren Bestandtheile von denen der Verbindungen abzieht.

Diese Betrachtungsweise lässt sich indessen nicht in einfacher Weise allgemein durchführen. In nicht seltenen Fällen ergeben sich nämlich bei analogen Verbindungen ganz verschiedene Differenzen, wenn man von den specifischen Volumen der Verbindungen die der entsprechenden Bestandtheile abzieht. In der vorhergehenden Zusammenstellung der specifischen Volume einiger Metalle und ihrer Oxyde zeigte sich, dass bei ihnen dem Zutreten von je 1 Aeq. Sauerstoff ein Grösserwerden des

specifischen Volums um etwa 2,6 entspricht. Aber bei Kupferoxydul z. B., bei Zinnoxyd und bei mehreren anderen Oxyden ergiebt sich ein ganz änderer Zahlenwerth hierfür:

Formel	Differenz.	Aequivalentgewicht.	Differenz.	Specifisches Gewicht.	Specifisches Volum.	Differenz.
Cu_2O	O	71,4	8	5,75	12,4	5,2
Cu_2		63,4		8,93	7,2	
SnO_2	2O	74	16	6,96	10,6	2,6 = 2 . 1,3
Sn		58		7,30	8,0	

Man reicht also mit Einer Annahme für das specifische Volum des Sauerstoffs nicht aus; wenn man voraussetzt, die hier und in der vorstehenden Zusammenstellung genannten Metalle haben auch in ihren Oxyden dasselbe specifische Volum, wie im freien Zustande, so muss man annehmen, das specifische Volum des Sauerstoffs (der von O = 8 Gewichtstheilen Sauerstoff erfüllte Raum) könne im Allgemeinen in verschiedenen Oxyden verschieden sein, wenn er auch in einzelnen gleich-gross gefunden wird. Die einfachen Verhältnisse zwischen den Zahlen, welche sich unter dieser Voraussetzung für das specifische Volum des Sauerstoffs in den verschiedenen Oxyden ergaben (1,3 : 2,6 : 5,2 = 1 : 2 : 4), finden sich in anderen ähnlichen Fällen nicht wieder. — Wenn man auch sagen kann, die Beilegung verschiedener specifischer Volume an denselben Bestandtheil sei insofern durch die Beobachtung gerechtfertigt, als die nämliche Substanz in ihren verschiedenen Zuständen (amorph oder krystallinisch, oder in den verschiedenen Modificationen einer dimorphen Substanz, oder überhaupt in allotropischen Zuständen) erfahrungsgemäss verschiedene specifische Gewichte und damit auch verschiedene specifische Volume hat — so wird dadurch doch keine Sicherheit in die Zahlen gebracht, welche man den Bestandtheilen der verschiedenen Verbindungen nach der eben erörterten Betrachtungsweise als specifisches Volum beizulegen hat. Die specifischen Volume der Verbindungen wie die der Elemente ändern sich mit der Temperatur, und die ersteren so wenig wie die der letzteren (vergl. S. 743) sind bis jetzt für vergleichbare Temperaturen bestimmt; erst wenn letzteres der Fall ist, werden sich die Beziehungen der specifischen Volume der festen Verbindungen zu denen ihrer Bestandtheile, und die Abhängigkeit der specifischen Volume fester Körper von der Zusammensetzung mit einiger Sicherheit ermitteln lassen.

Namentlich bei den analogen Verbindungen der sogenannten schwe-

ren Metalle kommt man häufig zu übereinstimmenden Resultaten, wenn man von ihren specifischen Volumen die der darin enthaltenen Metalle abzieht; es führte dies zu der eben erwähnten Annahme, man könne für die schweren Metalle noch in ihren Verbindungen das specifische Volum gerade so gross annehmen, wie es sich aus den Beobachtungen des specifischen Gewichts der für sich dargestellten Metalle ergiebt. Für mehrere der sogenannten leichten Metalle (Metalle der Alkalien und Erden) ist diese Annahme unstatthaft; bei ihnen ist manchmal das specifische Volum des Metalls grösser als das einer dieses Metall enthaltenden Verbindung. So ist das specifische Volum des Kaliums bei gewöhnlicher Temperatur = 45,6, das des schwefelsauren Kalis aber = 33,2; d. h.: den durch K (39,2 Gewichtstheile Kalium) bei gewöhnlicher Temperatur erfüllten Raum = 45,6 gesetzt, erfüllt das daraus entstehende KO, SO_3 (87,2 Gewichtstheile schwefelsaures Kali) nur den Raum 33,2; das in dieser Verbindung enthaltene Metall muss also einen kleineren Raum erfüllen, als im freien Zustande. Man glaubte früher die Erklärung hierfür allein darin suchen zu dürfen, dass das specifische Gewicht und damit das specifische Volum des Kaliums nur für eine seinem Schmelzpunkte sehr nahe liegende Temperatur untersucht ist, während das specifische Gewicht und damit das specifische Volum des schwefelsauren Kalis nur für eine von seinem Schmelzpunkte sehr weit abstehende Temperatur bekannt ist; deshalb sei das specifische Volum des Kaliums zu gross, das des schwefelsauren Kalis zu klein gefunden, als dass man beide geradezu vergleichen dürfe. Die in neuerer Zeit bekannt gewordenen specifischen Gewichte von Erdmetallen, welche erst bei sehr hoher Temperatur schmelzen, führen aber auch zu specifischen Volumen, durch deren Subtraction von den specifischen Volumen ihrer salzartigen Verbindungen man zu ganz anderen Differenzen (als dem specifischen Volum des mit dem Metall zu Salzen Vereinigten) kommt, als wenn man von dem specifischen Volum einer analogen Verbindung eines schweren Metalls das specifische Volum des letzteren abzieht. So ist, was man über die Beziehungen des specifischen Volums der festen Verbindungen zu den specifischen Volumen ihrer Bestandtheile weiss, in jeder Beziehung noch unsicher, und nur der oben erörterte Satz stellt sich als eine häufig zutreffende Regelmässigkeit heraus, dass die specifischen Volume analoger Verbindungen oft um gleichviel grösser sind, als die specifischen Volume der entsprechenden Bestandtheile.

Die specifischen Volume flüssiger Körper scheinen bei solchen Temperaturen vergleichbar zu sein, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe der Flüssigkeiten dieselbe ist; z. B. bei den Siedepunkten. Es geht dies daraus hervor, dass bei der Vergleichung der specifischen Volume für die Siedepunkte sich einfache Regelmässigkeiten zeigen, von welchen Nichts ersichtlich ist, wenn man die specifischen Volume für eine und dieselbe Temperatur vergleicht. Isomere Flüssigkeiten, welche ungleiche

Siedepunkte haben, zeigen z. B. bei einer und derselben Temperatur sehr verschiedene specifische Gewichte und somit auch verschiedene specifische Volume; wenn man aber die Ausdehnung dieser Flüssigkeiten kennt, und danach die specifischen Volume für die Siedepunkte berechnen kann, so ergeben sich dieselben (und also auch die specifischen Gewichte bei den Siedepunkten) in der Regel übereinstimmend. Essigsäure und ameisensaures Methyl sind z. B. beide $C_4H_4O_4$ und haben das Aequivalentgewicht 60; erstere siedet bei 118°C., letzteres bei 36°C.; es ist nach den vorliegenden Beobachtungen des specifischen Gewichts und der Ausdehnung:

	Specif. Gew. bei 0° C.	Specifisches Volum.
Essigsäure	1,080 bis 1,075	55,6 bis 55,8 bei 0°; 63,5 bis 63,8 bei 118°
Ameisensaures Methyl	0,998	60,1 „ 0°; 63,4 „ 36°

Oder bei der Buttersäure (Siedepunkt 156°C.) und dem essigsauren Aethyl (Siedepunkt 74°C.), welche beide $C_8H_8O_4$ sind und das Aequivalentgewicht 88 haben:

	Specif. Gew. bei 0° C.	Specifisches Volum.
Buttersäure	0,990 bis 0,978	88,9 bis 89,9 bei 0°; 106,4 bis 107,8 bei 156°
Essigsaures Aethyl .	0,910 „ 0,907	96,7 „ 97,0 „ 0°; 107,4 „ 107,8 „ 74°

Für eine grosse Zahl von isomeren flüssigen Verbindungen ist es nachgewiesen, dass sie bei ihren Siedepunkten gleiche specifische Volume haben, d. h. dass äquivalente Gewichtsmengen dieser Körper im flüssigen Zustande bei der Siedepunktstemperatur denselben Raum erfüllen.

Ferner ist nachgewiesen, dass gleicher Zusammensetzungsdifferenz (d. i. gleicher Differenz in den atomistischen Formeln) bei chemisch ähnlichen Körpern gleiche Differenz der specifischen Volume entspricht; die specifischen Volume, welche im Folgenden angeführt sind, sind die nach verschiedenen Beobachtungen des specifischen Gewichts und den bei Untersuchung der Ausdehnung erhaltenen Resultaten für die beigesetzten Siedepunkte sich ergebenden.

Vergleicht man z. B. die specifischen Volume der Verbindungen

	Formel.	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Volum.
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	46	40,9 bis 41,8 bei 99°
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	60	63,5 „ 63,8 „ 118°
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	74	85,4 „ 137°
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	88	106,4 bis 107,8 „ 156°
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	102	130,2 „ 131,2 „ 175°

so ersieht man, dass die durch äquivalente Gewichtsmengen dieser Säuren bei den Siedepunkten derselben erfüllten Räume unter sich nahezu gleiche Differenzen zeigen, gerade so wie die Differenzen der atomistischen Formeln (oder auch der Aequivalentgewichte) unter sich gleich sind. Der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entspricht hier, und in sehr vielen Reihen unter sich ähnlicher chemischer Verbindungen, eine Differenz der specifischen Volume (letztere bei den Siedepunkten gemessen) um etwa 22. Eine andere solche Reihe ist z. B.:

	Formel.	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Volum.
Ameisensaures Methyl .	$C_4H_4O_4$	60	63,4 bei 36°
Essigsaures Methyl . . .	$C_6H_6O_4$	74	83,7 bis 85,8 „ 55°
Essigsaures Aethyl . . .	$C_8H_8O_4$	88	107,4 „ 107,8 „ 74°
Buttersaures Methyl . . .	$C_{10}H_{10}O_4$	102	125,7 „ 127,3 „ 93°
Buttersaures Aethyl . . .	$C_{12}H_{12}O_4$	116	149,1 „ 149,4 „ 112°
Valeriansaures Aethyl . .	$C_{14}H_{14}O_4$	130	173,5 „ 173,6 „ 131°

Das Statthaben gleicher Differenz der specifischen Volume bei gleichem Unterschied der atomistischen Zusammensetzung findet sich sehr häufig wieder. Vergleicht man z. B. die specifischen Volume folgender Brom- und Chlorverbindungen, wie sie sich für die Siedepunkte derselben ergeben haben:

	Formel.	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Volum.
Bromäthyl	C_4H_5Br	109	78,4 bei 41°
Chloräthyl	C_4H_5Cl	64,5	71,2 bis 74,5 „ 11°
Bromäthylen	$C_4H_4Br_2$	188	97,5 „ 99,9 „ 130°
Chloräthylen	$C_4H_4Cl_2$	99	85,8 „ 86,4 „ 85°
Bromphosphor	PBr_3	271	108,6 „ 175°
Chlorphosphor	PCl_3	137,5	93,9 „ 78°

so zeigt sich hier, dass die specifischen Volume zweier analoger Verbindungen, deren eine 1 oder 2 oder 3 Aeq. Brom an der Stelle von 1 oder 2 oder 3 Aeq. Chlor in der anderen enthält, nahezu um 1 . 5 oder 2 . 5 oder 3 . 5 verschieden sind; oder dass dem Eintreten von 1 Aeq. Brom in eine flüssige Verbindung an die Stelle von 1 Aeq. Chlor eine Ver-

grösserung des specifischen Volums (dieses immer für den Siedepunkt der flüssigen Verbindung gemessen) um etwa 5 entspricht.

Aehnliche chemische Verbindungen, deren eine im Vergleich mit einer anderen ebensoviel Kohlenstoffäquivalente mehr enthält, als Wasserstoffäquivalente weniger, haben bei ihren Siedepunkten gleiche specifische Volume. Man hat z. B. gefunden für:

	Formel.	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Volum.
Benzoësaures Aethyl . .	$C_{18}H_{10}O_4$	150	172,4 bis 174,8 bei 209°
Valeriansaures Aethyl . .	$C_{14}H_{14}O_4$	130	173,5 „ 173,6 „ 131°
Bittermandelöl	$C_{14}H_6O_2$	106	118,4 „ 179°
Valeral	$C_{10}H_{10}O_2$	86	117,3 bis 120,3 „ 101°
Cymol	$C_{20}H_{14}$	134	183,5 „ 185,2 „ 175°
Butyl	$C_{16}H_{18}$	114	184,5 „ 186,6 „ 108°

und in vielen anderen Fällen eben solche Uebereinstimmung.

Wird in einer Verbindung Wasserstoff durch eine äquivalente Gewichtsmenge Sauerstoff ersetzt, so ändert sich das specifische Volum in der Regel nur wenig, wenn man wiederum die Grösse desselben bei den Siedepunkten der Verbindungen betrachtet; bei dem Eintreten von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff scheint eine geringe Vergrösserung des specifischen Volums einzutreten. Man hat z. B. gefunden für:

	Formel.	Aequivalent-gewicht.	Specifisches Volum.
Alkohol	$C_4H_6O_2$	46	61,8 bis 62,5 bei 78°
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	60	63,5 „ 63,8 „ 118°
Cymol	$C_{20}H_{14}$	134	183,5 „ 185,2 „ 175°
Cuminol	$C_{20}H_{12}O_2$	148	189,2 „ 236°
Aether	$C_8H_{10}O_2$	74	105,6 bis 106,4 „ 34°
Essigsaures Aethyl . . .	$C_8H_8O_4$	88	107,4 „ 107,8 „ 74°
Wasserfreie Essigsäure .	$C_8H_6O_6$	102	109,9 „ 110,1 „ 138°

Solche Regelmässigkeiten bezüglich der specifischen Volume flüssiger Verbindungen sind mit grosser Sicherheit in vielen Fällen nachgewiesen, wo man nämlich für die zu vergleichenden Flüssigkeiten die Aus-

dehnung durch die Wärme bis zu ihrem Siedepunkte untersucht hat, so dass man die specifischen Volume für die Siedepunkte bestimmen kann. Nur die Vergleichung dieser für die Siedepunkte gültigen specifischen Volume, welche von den für die gewöhnliche mittlere Temperatur gültigen oft sehr verschieden sind, lässt solche Regelmässigkeiten erkennen; die letzteren würden sich ohne Zweifel auch für andere Temperaturen ergeben, bei welchen die Dämpfe der verglichenen Flüssigkeiten gleiche Spannkraft haben, aber nur für wenige Flüssigkeiten ist bis jetzt die Spannkraft der Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen genauer untersucht, für eine viel grössere Zahl hingegen kennt man die Ausdehnung durch die Wärme, so dass man, wenn ihr specifisches Gewicht für eine niedrigere Temperatur bekannt ist, für sie das specifische Volum bei dem Siedepunkte (der Temperatur, bei welcher die Spannkraft ihrer Dämpfe dem Luftdruck das Gleichgewicht hält) ermitteln kann.

Die Regelmässigkeiten in den specifischen Volumen flüssiger Verbindungen, die in dem Vorhergehenden besprochen wurden, finden nicht ganz allgemein statt, sondern nur innerhalb gewisser grosser Gruppen von Verbindungen; sie zeigen sich nicht, wenn man Glieder verschiedener Gruppen in Hinsicht auf ihr specifisches Volum miteinander vergleicht. Diese Gruppen selbst fallen mit den sogenannten verschiedenen Typen der neueren Typentheorie zusammen, und bezüglich ihrer verweisen wir auf den letzten Abschnitt dieser Schrift, wo unter den verschiedenen Ansichten über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen auch diese neuere Typentheorie Besprechung findet.

Bezüglich der Abhängigkeit des specifischen Volums flüssiger Verbindungen von der Zusammensetzung derselben hat sich ergeben, dass das erstere nicht lediglich von der empirischen, sondern auch von der rationellen Formel (vgl. S. 643) der Verbindung abhängt. Die Unsicherheit, welche in letzterer Hinsicht vorhanden ist, erschwert die Erkenntniss, wie das specifische Volum einer flüssigen Verbindung durch ihre Zusammensetzung bedingt ist, und in welcher Beziehung das specifische Volum einer solchen Verbindung zu den specifischen Volumen ihrer Bestandtheile im flüssigen Zustande steht. Man hat untersucht, welche specifische Volume man den Bestandtheilen beizulegen habe, damit sich aus diesen Annahmen die specifischen Volume der flüssigen Verbindungen in möglichst einfacher Weise und in genügender Uebereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten ableiten lassen. Nach den Resultaten dieser Untersuchungen scheint es, als ob einzelnen Elementen in ihren verschiedenen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben stets dasselbe specifische Volum beizulegen sei (dem Kohlenstoff z. B. das specifische Volum 5,5, dem Wasserstoff gleichfalls 5,5, dem Chlor 22,8, dem Jod 37,5, dem Brom 27,8), während anderen Elementen verschiedene specifische Volume beizulegen seien (dem in Radicalen enthaltenen Sauerstoff z. B. 6,1, dem ausserhalb eines Radicals in einer Verbindung enthaltenen 3,9; bezüglich dessen, was hier gemeint ist, muss gleichfalls auf die Bespre-

chung der neueren Typentheorie im letzten Abschnitt verwiesen werden). Das dem Brom in seinen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben beizulegende specifische Volum wäre dasselbe, welches ihm auch im freien Zustande bei seinem Siedepunkte zukommt; ebenso wird dem Cyan C_2N in den Cyanverbindungen dasselbe specifische Volum (28), und der Untersalpetersäure NO_4 in den sogenannten Nitroverbindungen dasselbe specifische Volum (33) beigelegt, welches diese Körper auch im freien flüssigen Zustande bei ihren Siedepunkten zeigen. Nach diesen Annahmen, und mehreren für andere Elemente gemachten, berechnen sich die specifischen Volume sehr vieler Flüssigkeiten für die Siedepunkte der letzteren in guter Uebereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten; ein näheres Eingehen auf diesen Gegenstand würde indessen mehr in Einzelnheiten führen, als dem Zweck dieser Schrift entspricht.

Das mag hier noch bemerkt werden, das annähernde Gleichheit des specifischen Volums flüssiger Verbindungen bei den Siedepunkten derselben sich häufig in noch viel umfassenderer Weise zeigt, als durch die S. 753 und 755 angeführten Regelmässigkeiten angedeutet ist. Dass bei gasförmigen Körpern sehr häufig die durch die Aequivalentgewichte ausgedrückten Mengen gleichgrosse Räume erfüllen, wurde S. 724 ff. erörtert, und S. 744 ff. angeführt, dass auch bei einigen sich chemisch-ähnlich verhaltenden festen Elementen und namentlich bei isomorphen Verbindungen sich Aehnliches zeigt. Bei flüssigen Verbindungen, selbst bei ganz unähnlichen, zeigt sich auch oft, dass die durch die Aequivalentgewichte ausgedrückten Mengen bei den Siedepunkten nahezu gleichgrosse Räume erfüllen. Von den Gruppen, welche man in dieser Beziehung aufgefunden hat, mögen als Beispiele zwei theilweise hier aufgenommen und die aus den Beobachtungen folgenden specifischen Volume angegeben werden:

	Formel.	Aeq.-Gew.	Specifisches Volum.
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	74	85,4 bei 137° C.
Essigsaures Methyl	$C_6H_6O_4$	74	83,7 bis 85,8 „ 55
Ameisensaures Aethyl	$C_6H_6O_4$	74	84,9 „ 85,7 „ 55
Chloroform	C_2HCl_3	119,5	84,8 „ 85,7 „ 62
Chloräthylen	$C_4H_4Cl_2$	99	85,8 „ 86,4 „ 85
Jodäthyl	C_4H_5J	156,1	85,9 „ 86,4 „ 71
Cyansaures Aethyl	$C_6H_5NO_2$	71	84,3 „ 84,8 „ 60
Phenol	$C_{12}H_6O_2$	94	103,6 bis 104,0 bei 194° C.
Anilin	$C_{12}H_7N$	93	106,4 „ 106,8 „ 184
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	88	106,4 „ 107,8 „ 156
Essigsaures Aethyl	$C_8H_8O_4$	88	107,4 „ 107,8 „ 74
Wasserfreie Essigsäure	$C_8H_6O_6$	102	109,9 „ 110,1 „ 138
Chloral	$C_4HCl_3O_2$	147,5	108,4 „ 108,9 „ 96
Bromphosphor	PBr_3	271	108,6 „ 175.

Eine Ursache der Uebereinstimmungen in den specifischen Volumen der Glieder solcher Gruppen ist noch nicht erkannt.

Es mag hier noch Einiges bemerkt werden hinsichtlich der Aenderung in der Raumerfüllung, welche bei Mischungen von Flüssigkeiten nach veränderlichen Verhältnissen eintritt. Wir betrachten hier die Raumerfüllungen als stets für die nämliche Temperatur bestimmt.

Meistens zeigt sich bei der Mischung von zwei Flüssigkeiten eine Verminderung in der Raumerfüllung, eine Verdichtung. 83 Volume Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO) mit 17 Volumen Wasser bei 15° C. gemischt geben z. B. nicht 100 Volume verdünntere Säure, sondern nur 94; 50 Vol. Alkohol geben mit 50 Vol. Wasser bei 15° C. gemischt nicht 100 Vol. wässerigen Weingeist, sondern nur 96,4 Vol. Seltener mischen sich zwei Flüssigkeiten ohne (mindestens ohne merkliche) Verdichtung; dieses nahm man z. B. für Mischungen von wässeriger Ammoniakflüssigkeit mit Wasser bisher an, für welche indessen neuere Versuche auch eine, wenngleich nur kleine Verdichtung ergeben haben. Sehr selten zeigt sich dabei Ausdehnung, Vergrösserung der Raumerfüllung; 50 Vol. wässerigen Weingeists von 0,966 specifischen Gewichts bei 15° C. mit 50 Vol. Wasser gemischt geben 100,1 Vol. Mischung.

Meistens mischen sich, wenn bei der Mischung der chemisch-reinen Bestandtheile Verdichtung eintritt, auch die Mischungen alle unter sich und mit den Bestandtheilen unter Verdichtung. Schwefelsäurehydrat und Wasser mischen sich unter Verdichtung, und auch wässerige (verdünnte) Schwefelsäure mischt sich mit Schwefelsäurehydrat oder mit Wasser oder mit anderer wässeriger Schwefelsäure unter Verdichtung. — Selten zeigt eine Mischung zweier Bestandtheile bei weiterer Mischung mit dem einen Bestandtheil eine andere Aenderung in der Raumerfüllung, als die bei der Mischung der reinen Bestandtheile sich ergebende ist. Alkohol und Wasser zeigen z. B. nach jedem Verhältniss gemischt Verdichtung; starker wässeriger Weingeist zeigt bei weiterer Mischung mit Wasser auch Verdichtung; aber schwacher wässeriger Weingeist (vom specifischen Gewicht 0,966 oder einem grösseren, d. h. solcher, welcher in 100 Gewichtstheilen 24,7 Gewichtstheile Alkohol oder weniger enthält) zeigt bei Mischung mit mehr Wasser Ausdehnung.

Die Aenderung in der Raumerfüllung, welche bei der Mischung zweier Flüssigkeiten eintritt, ist im Allgemeinen geringer, wenn sehr wenig von der einen Flüssigkeit mit sehr viel von der anderen gemischt wird. Das Verhältniss, für welches die grösste Aenderung in der Raumerfüllung eintritt, ist indessen keineswegs das gleicher Volume beider Flüssigkeiten, sondern es ist ein für verschiedene Flüssigkeiten sehr verschiedenes. Die stärkste Verdichtung bei Mischung von Schwefelsäurehydrat und Wasser tritt z. B. ein, wenn man 59,5 Volume Schwefelsäurehydrat

mit 40,5 Vol. Wasser mischt, wo die entstehende Mischung nur 92,3 Vol. einnimmt; die stärkste Verdichtung bei Mischung von Alkohol und Wasser tritt ein, wenn man (bei 15° C.) 52,3 Vol. Alkohol mit 47,7 Vol. Wasser mischt, wo die entstehende Mischung nur 96,35 Vol. erfüllt. Die Mischungsverhältnisse, bei welchen die grösste Verdichtung eintritt, fallen oft mit einfachen Aequivalentverhältnissen zusammen; so ist dieses Mischungsverhältniss bei Schwefelsäurehydrat und Wasser das von 73,1 Gewichtstheilen des ersteren auf 26,9 Gewichtstheile des letzteren, entsprechend dem Aequivalentverhältniss 1 (SO_3, HO) zu 2 HO; bei Alkohol und Wasser ist es 46 Gewichtstheile des ersteren auf 54 Gewichtstheile des letzteren, entsprechend dem Aequivalentverhältniss 1 $C_4H_6O_2$ zu 6 HO.

Wenn bei der Mischung von Flüssigkeiten Verdichtung eintritt, so kann es der Fall sein, dass das specifische Gewicht einer Mischung grösser ist, als das des specifisch schwereren der Bestandtheile; es findet dann für eine bestimmte Mischung ein Maximum des specifischen Gewichtes statt. Das Eintreten eines solchen Falles ist keineswegs ein Anzeichen dafür, dass die Verdichtung ungewöhnlich gross sei; man sieht leicht ein, dass, wenn bei Mischung zweier Flüssigkeiten von gleichem specifischem Gewicht auch nur die geringste Verdichtung eintritt, sich ein solches Maximum des specifischen Gewichtes für eine Mischung ergeben muss. Je verschiedener aber die specifischen Gewichte zweier Flüssigkeiten sind, um so grösser muss die bei ihrer Mischung stattfindende Verdichtung sein, damit ein Maximum des specifischen Gewichtes eintrete. Wenn zwei sich unter Verdichtung mischende Flüssigkeiten im reinen Zustande dasselbe specifische Gewicht haben, so tritt bei dem Mischungsverhältniss, für welches das Maximum des specifischen Gewichtes statt hat, auch die stärkste Verdichtung ein; bei zwei Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewichte ist aber das Mischungsverhältniss, für welches das Maximum des specifischen Gewichtes eintritt, von demjenigen, bei welchem die stärkste Verdichtung statt hat, verschieden. — Mischungen von Essigsäure und Wasser in gewissen Verhältnissen sind specifisch schwerer, als jede dieser beiden Flüssigkeiten; setzt man Wasser zu möglichst entwässerter Essigsäure $C_4H_4O_4$, deren specif. Gewicht bei 16° C. 1,063 ist, so entstehen im Anfange Mischungen von zunehmendem specifischem Gewichte, und erst wenn der Zusatz von Wasser eine gewisse Grenze überschritten hat, nimmt das specifische Gewicht der entstehenden Mischungen wieder ab. Die Mischung mit dem grössten specifischen Gewichte, 1,0735, ist die aus 75,8 Vol. möglichst entwässerter Essigsäure und 24,2 Vol. Wasser entstehende, welche dann 97,6 Vol. erfüllt. Diese Mischung ist nicht diejenige, bei welcher die stärkste Verdichtung eintritt; letztere zeigt sich bei Mischung von 55,6 Vol. möglichst entwässerter Essigsäure mit 44,4 Vol. Wasser, wobei 97,2 Vol. Mischung von 1,065 specifischem Gewicht entstehen. Die Mischung mit dem grössten specifischen Gewichte ist die von 76,9 Gewichtstheilen mög-

lichst entwässerter Essigsäure und 23,1 Gewichtstheilen Wasser (entsprechend dem Aequivalentverhältniss 1 $C_4H_4O_4$ auf 2 HO); die Mischung mit der grössten Verdichtung ist die von 57,1 Gewichtstheilen möglichst entwässerter Essigsäure und 42,9 Gewichtstheilen Wassser (entsprechend dem Aequivalentverhältnisse 1 $C_4H_4O_4$ auf 5 HO).

Auch bei den Auflösungen fester Körper in flüssigen und bei den Mischungen fester Körper in veränderlichen Verhältnissen kommt häufig Verdichtung vor, seltener Ausdehnung; doch sind die in solchen Fällen eintretenden Volumänderungen noch nicht so genau erforscht, dass hier dabei zu verweilen wäre.

Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Siedepunkten.

Es zeigt sich, namentlich bei chemisch-ähnlichen Substanzen, häufig eine einfache Beziehung zwischen der atomistischen Zusammensetzung und dem Siedepunkt: dass nämlich derselben Differenz in den chemischen Formeln auch dieselbe Differenz in den Siedepunkten entspricht, oder dass die Siedepunktsdifferenzen den Zusammensetzungsdifferenzen proportional sind. Namentlich unter den organischen Verbindungen, wo sich viele chemisch ähnliche und gleiche Zusammensetzungsdifferenz zeigende Körper finden, ergiebt sich diese Regelmässigkeit sehr häufig.

Es sieden z. B. folgende möglichst entwässerte Säuren:

	Formel.	Differenz.		Siedep.	Diff.
Ameisensäure . . .	$C_2 H_2 O_4$		bei	99°	
		$C_2 H_2$			19° C.
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$		„	118°	
		$C_2 H_2$			19°
Propionsäure . . .	$C_6 H_6 O_4$		„	137°	
		$C_2 H_2$			19°
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$		„	156°	
		$C_2 H_2$			19°
Valeriansäure . . .	$C_{10} H_{10} O_4$		„	175°	

Es entspricht hier der Zusammensetzungsdifferenz $C_2 H_2$ stets eine Siedepunktsdifferenz um 19° C., und diese einfache Beziehung findet sich bei mehreren Reihen von Verbindungen wieder. So z. B. bei der Reihe der dem Alkohol ähnlichen Verbindungen:

	Formel.	Siedep.
Holzgeist	$C_2 H_4 O_2$.	59° C.
Alkohol	$C_4 H_6 O_2$.	78°
Propylalkohol . .	$C_6 H_8 O_2$.	97°
Butylalkohol . . .	$C_8 H_{10} O_2$.	116°
Amylalkohol . . .	$C_{10} H_{12} O_2$.	135°

Es giebt eine grosse Anzahl von Aetherarten, welche aus der Einwirkung der eben genannten Säuren auf die dem Alkohol sich ähnlich verhaltenden Substanzen hervorgehen, und auf 4 Aeq. Sauerstoff gleich viel Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten; auch bei diesen,

deren Zusammensetzung sich stets um $C_2 H_2$ oder ein Vielfaches davon unterscheidet, sind die Siedepunkte um 19°C. oder dasselbe Vielfache von dieser Zahl verschieden. Es sind z. B. die Siedepunkte von

	Formel.	Siedep.
Ameisensaurem Methyl . . .	$C_4 H_4 O_4$ . . .	36°C.
Essigsaurem Methyl . . . . / Ameisensaurem Aethyl . . .	$C_6 H_6 O_4$ . . .	55°
Propionsaurem Methyl . . . / Essigsaurem Aethyl . . . . . / Ameisensaurem Propyl . . .	$C_8 H_8 O_4$ . . .	74°
Buttersaurem Methyl . . . / Propionsaurem Aethyl . . . / Essigsaurem Propyl . . . . . / Ameisensaurem Butyl	$C_{10} H_{10} O_4$ . . .	93°

und so fort.

Es zeigt sich indess nicht bei allen Reihen analoger Verbindungen, deren Glieder um x . $C_2 H_2$ in der Zusammensetzung verschieden sind, dass ihre Siedepunkte um x . 19°C. differiren. Manchmal ist diese Siedepunktsdifferenz etwas grösser, manchmal etwas kleiner; aber in derselben Reihe scheint sie gleich gross zu sein. So = 24°C. für die Zusammensetzungsdifferenz $C_2 H_2$ in der Reihe ähnlicher Kohlenwasserstoffe:

	Formel.	Siedep.
Benzol . . .	$C_{12} H_6$ . . .	80°C.
Toluol . . .	$C_{14} H_8$ . . .	104°
Xylol	$C_{16} H_{10}$ . . .	128°
Cumol . . .	$C_{18} H_{12}$ . . .	152°
Cymol . . .	$C_{20} H_{14}$ . . .	176°

Oder = 15° in der Reihe der analogen Verbindungen:

	Formel.	Siedep.
Bromäthylen	$C_4 H_4 Br_2$ . . .	130°C.
Brompropylen . . .	$C_6 H_6 Br_2$ . . .	145°
Brombutylen	$C_8 H_8 Br_2$ . . .	160°

Das Statthaben einer constanten Siedepunktsdifferenz bei gleicher Zusammensetzungsdifferenz zeigt sich sehr häufig. So z. B. sieden sehr viele Verbindungen, welche in ihrer Formel C_4 mehr und H_4 weniger haben als andere chemisch-ähnliche, um etwa 78°C. höher als letztere; die Benzoësäure $C_{14} H_6 O_4$ (bei 253°C.) z. B. um 78° C. höher als die Valeriansäure $C_{10} H_{10} O_4$ (bei 175°C.), das benzoësaure Aethyl $C_{18} H_{10} O_4$ (bei 209°C.) um 78° C. höher als das valeriansaure Aethyl $C_{14} H_{14} O_4$ (bei 131° C.) u. s. w. — Wenn aus einer Alkoholart 2 Aeq. Wasserstoff austreten

und 2 Aeq. Sauerstoff eintreten, so entsteht eine Säure, und dieser gleichartigen Veränderung in der Zusammensetzung entspricht regelmässig eine gleiche Veränderung im Siedepunkt, eine Erhöhung desselben um 40° C. So wird z. B. aus Alkohol $C_4 H_6 O_2$ mit dem Siedepunkt 78° C. Essigsäure $C_4 H_4 O_4$ mit dem Siedepunkt 118° C., aus Amylalkohol $C_{10} H_{12} O_2$ mit dem Siedepunkt 135° C. Valeriansäure $C_{10} H_{10} O_4$ mit dem Siedepunkt 175° C., aus Styron $C_{18} H_{10} O_2$ mit dem Siedepunkt 261° C. Zimmtsäure $C_{18} H_8 O_4$ mit dem Siedepunkt 301° C.

In Beziehung auf die Abhängigkeit des Siedepunktes von der Zusammensetzung hat sich als sicheres Resultat nur ergeben, dass häufig, und in ganzen Reihen analoger Verbindungen, derselben Zusammensetzungsdifferenz dieselbe Siedepunktsdifferenz entspricht. Aber dieselbe Zusammensetzungsdifferenz bedingt keineswegs immer dieselbe Siedepunktsdifferenz. Es ist mit der Abhängigkeit des Siedepunktes von der Zusammensetzung wie mit der Abhängigkeit der Krystallform von der Zusammensetzung; auch hier findet bei gleicher atomistischer Zusammensetzung häufig Gleichheit der Krystallform statt, ohne dass indess gleiche atomistische Zusammensetzung immer gleiche Krystallform bedingt (vergl. S. 715).

Darüber, welchen Einfluss die einzelnen Elemente auf den Siedepunkt ausüben, ist nur Weniges mit einiger Sicherheit bekannt. Isomere Verbindungen, in welchen gleichviel Aequivalente derselben Elemente vereinigt sind, können verschiedene Siedepunkte haben, wenn sie nämlich ungleichen chemischen Charakter haben. So siedet die Benzoësäure $C_{14} H_6 O_4$ bei 253° C., während der isomere Salicylwasserstoff $C_{14} H_6 O_4$ bei 190° C. siedet. Valeriansäure $C_{10} H_{10} O_4$ siedet bei 175° C., während das buttersaure Methyl und die ihm isomeren Aether (vergl. S. 762) bei gleicher Formel um 82° C. niedriger, bei 93° C. sieden. Metamere Verbindungen aber, welche eine ähnliche chemische Constitution und gleichen chemischen Charakter haben, sieden, soviel bis jetzt mit Sicherheit bekannt ist, bei derselben Temperatur; die Tabelle S. 762 enthält mehrere Beispiele isomerer Aetherarten, welche denselben Siedepunkt besitzen.

Nur für wenige Reihen analoger Verbindungen lässt sich angeben, welchen Einfluss auf den Siedepunkt einzelne Elemente zu haben scheinen. Eine Säure z. B., welche bei Gehalt an gleichviel Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalenten x Aequivalente Kohlenstoff mehr enthält, als eine andere Säure, siedet in der Regel um x . 14,5° C. höher, und wenn sie bei gleichem Gehalt an Kohlenstoff- und Sauerstoffäquivalenten x Aeq. Wasserstoff weniger enthält, um x . 5° C. höher. Dasselbe gilt für die Vergleichung alkoholartiger Substanzen untereinander, oder für die Vergleichung ätherartiger Substanzen untereinander. — Die Benzoësäure $C_{14} H_6 O_4$ enthält z. B. 8 Aeq. Kohlenstoff mehr als die bei 137° C. siedende Propionsäure $C_6 H_6 O_4$, und siedet um 8 . 14,5 = 116° C. höher als diese (bei 253° C.); die Angelicasäure $C_{10} H_8 O_4$ enthält 2 Aeq. Koh-

lenstoff mehr als die bei 156° C. siedende Buttersäure $C_8 H_8 O_4$, und 2 Aeq. Wasserstoff weniger als die bei 175° C. siedende Valeriansäure $C_{10} H_{10} O_4$; sie siedet bei 185° C., um 2 . 14,5 = 29° C. höher als die Buttersäure, und bei 2 . 5 = 10° C. höher als die Valeriansäure. Aehnliches ergiebt sich bei der Vergleichung des bei 261° C. siedenden Styrons $C_{18} H_{10} O_2$, welches sich in chemischer Beziehung dem Alkohol ähnlich verhält, mit dem Butylalkohol $C_8 H_{10} O_2$, der bei 116° C. siedet; oder bei der Vergleichung des bei 209° C. siedenden benzoësauren Aethyls $C_{18} H_{10} O_4$ mit einer der bei 93° C. siedenden (vergl. S. 762) isomeren Aetherarten $C_{10} H_{10} O_4$.

Für andere Reihen von Verbindungen können aber diese Regelmässigkeiten in dem Einfluss einzelner Elemente auf den Siedepunkt keineswegs geradezu vorausgesetzt werden.

Bei den Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen ist die Temperatur, bei welcher sie sieden, nicht eine constante, wie dies bei Verbindungen nach festen Verhältnissen im Allgemeinen der Fall ist. Bei dem Sieden von Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen ändert sich die Zusammensetzung mit dem Eintritt des Siedens, der flüchtigere Bestandtheil verdampft allein oder vorzugsweise und der Siedepunkt steigt, bis der Rückstand eine Zusammensetzung angenommen hat, bei welcher er überhaupt nicht oder als Ganzes verdampft. Der Siedepunkt von Mischungen nach veränderlichen Verhältnissen ist somit nicht etwas so Constantes, wie er es im Allgemeinen bei Verbindungen nach festen Verhältnissen ist; er giebt bei den ersteren meistens nur die Temperatur an, bei welcher das Sieden beginnt. Wo man aus dem Siedepunkt einer Mischung auf das Zusammensetzungsverhältniss schliessen will, kann ein längeres Festhalten des Siedepunktes die Beobachtung desselben sicherer machen und deshalb nützlich sein (so z. B. wenn man aus dem Siedepunkt einer alkoholhaltigen Flüssigkeit auf den Alkoholgehalt derselben schliessen will); dieses lässt sich manchmal in der Art erreichen, dass man in einem über dem Siedegefäss angebrachten Abkühlungsapparat das sich Verflüchtigende verdichtet und stets wieder zu der Flüssigkeit im Siedegefäss zurückfliessen lässt.

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit wird im Allgemeinen durch Beimischung einer flüchtigeren Substanz erniedrigt (so der Siedepunkt des Wassers durch Alkohol, der des Alkohols durch Aether), durch Beimischung einer weniger flüchtigen Substanz erhöht (so der Siedepunkt des Wassers durch Zusatz von Schwefelsäure oder von Salzen). Einem bestimmten Mischungsverhältniss entspricht manchmal ein höherer Siedepunkt, als jeder der Bestandtheile hat, und dann verdampft vorzugsweise der überschüssige Bestandtheil, bis der Rückstand nach jenem Verhältniss zusammengesetzt ist und nun als Ganzes verdampft. So entweicht

bei dem Kochen von schwacher wässeriger Salzsäure vorzugsweise Wasser, bei dem Kochen von starker Säure hingegen vorzugsweise Chlorwasserstoff, und in beiden Fällen enthält zuletzt der Rückstand 20 Gewichtstheile Chlorwasserstoff auf 80 Gewichtstheile Wasser und zeigt nun den constanten Siedepunkt 111° C. So entweicht bei dem Kochen von schwacher wässeriger Salpetersäure vorzugsweise Wasser, bei dem Kochen von starker Salpetersäure vorzugsweise Säure, bis der Rückstand 56 Gewichtstheile wasserfrei gedachte Salpetersäure auf 44 Gewichtstheile Wasser enthält, und diese rückständige Flüssigkeit zeigt nun den constanten Siedepunkt 120° C. Die Zusammensetzung solcher Mischungen mit constantem Siedepunkt oder einem Maximum des Siedepunktes entspricht meistens einem einfachen Aequivalentverhältniss; so hat die bei 111° C. siedende wässerige Salzsäure die Zusammensetzung $ClH + 16HO$, die bei 120° C. siedende wässerige Salpetersäure die Zusammensetzung $NO_5 + 5\ HO$.

Manchmal kommt es indessen auch vor, dass eine Verbindung nach festen Verhältnissen beim Erwärmen einen ihrer Bestandtheile entweichen lässt und der Rückstand, welcher einen constanten Siedepunkt zeigt, keineswegs einem einfachen Aequivalentverhältniss der Bestandtheile entsprechend zusammengesetzt ist. So lässt das durch Krystallisation möglichst rein dargestellte Schwefelsäurehydrat $SO_3 + HO$ schon bei gelindem Erwärmen etwas wasserfreie Schwefelsäure entweichen, und zuletzt bleibt ein constant bei 338° C. siedender Rückstand, welcher auf 1 Aeq. SO_3 etwa $1^1/_{12}$ Aeq. Wasser enthält.

Hinsichtlich der Spannkraft der Dämpfe von Mischungen vergl. S. 247.

Beziehungen zwischen dem Aequivalentgewichte oder der Zusammensetzung und der specifischen Wärme.

Wie S. 215 f. erörtert wurde, versteht man unter specifischer Wärme die Menge Wärme, welche ein Körper aufnimmt, wenn ein Gewichtstheil desselben um 1° C. wärmer wird. Die Zahlen, welche die specifische Wärme ausdrücken, beziehen sich auf die specifische Wärme des Wassers als Einheit; d. h. sie geben an, eine wie grosse Menge Wärme von 1 Gewichtstheil eines Körpers bei der Erwärmung desselben um 1° C. aufgenommen wird, die für die gleiche Erwärmung von 1 Gewichtstheil Wasser nöthige Wärmemenge = 1 gesetzt.

Man hat wahrgenommen, dass bei vielen festen unzerlegbaren Substanzen, s. g. chemischen Elementen, die specifische Wärme um so kleiner ist, je grösser das Aequivalentgewicht der Substanzen, und ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Eigenschaften ergiebt sich unverkennbar, wenn man aufsucht, wie grosse Wärmemengen zur Erwärmung um gleich viel Grade (um 1° C. z. B.) für chemisch-äquivalente Gewichtsmengen der verschiedenen Elemente nothwendig sind. Wenn die specifischen Wärmen — für Blei z. B. = 0,0314, für Schwefel = 0,2026 und für Selen = 0,0762 — und die Aequivalentgewichte — für Blei = 103,7, für Schwefel = 16 und für Selen = 39,5 — bekannt sind, lässt sich dieses leicht berechnen. Die Menge Wärme, welche 1 Gewichtstheil Wasser zur Erwärmung um 1° C. braucht, = 1 gesetzt, ist die zu gleicher Erwärmung nöthige Wärmemenge:

für 1 Gewichtstheil	also für		
Blei . . . = 0,0314	103,7	Gewichtstheile	(1 Aeq.) = 3,26
Schwefel = 0,2026	16	„	(1 Aeq.) = 3,24
Selen . . = 0,0762	39,5	„	(1 Aeq.) = 3,01

Allgemein erhält man die Mengen Wärme, welche zu gleicher Erwärmung äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener Substanzen nöthig sind, durch Multiplication der Aequivalentgewichtszahlen mit den Zahlen für die specifische Wärme, und die so sich ergebenden Producte sind in den eben angeführten Beispielen fast übereinstimmend.

Es zeigt sich dieses bei sehr vielen Elementen: die Producte aus den specifischen Wärmen in die Aequivalentgewichte sind nur sehr we-

nig differirend, d. h. chemisch äquivalente Gewichtsmengen vieler Elemente nehmen bei gleicher Erwärmung nahezu gleiche Mengen Wärme auf.

Folgende Tabelle zeigt dies für eine grössere Anzahl von Elementen:

	Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
Aluminium	0,2143	13,7	2,94
Schwefel	0,2026	16	3,24
Eisen	0,1138	28	3,19
Kobalt	0,1070	29,5	3,16
Nickel	0,1086	29,6	3,21
Kupfer	0,0952	31,7	3,02
Zink	0,0956	32,6	3,12
Selen	0,0762	39,5	3,01
Palladium	0,0593	53,3	3,16
Cadmium	0,0567	56	3,18
Zinn	0,0562	58	3,26
Tellur	0,0474	64,2	3,04
Platin	0,0324	98,7	3,20
Blei	0,0314	103,7	3,26

Aber diese Regelmässigkeit, dass das Product aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht bei vielen Elementen nahezu gleich gross ist, findet sich nicht bei allen Elementen wieder, wenn wir als Aequivalentgewichte die in der Tabelle S. 637 zusammengestellten nehmen. Man findet z. B. dieses Product für folgende Elemente nahezu doppelt so gross, als es sich für die vorhergehenden ergab:

	Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
Phosphor	0,1887	31	5,85
Arsen	0,0814	75	6,10
Silber	0,0570	108,1	6,16
Jod	0,0541	127,1	6,88
Antimon	0,0508	120,3	6,11
Gold	0,0324	197	6,38
Wismuth	0,0308	208	6,41

1 Aequivalentgewicht von einem dieser Elemente braucht also zur Erwärmung um eine gewisse Anzahl Grade fast genau doppelt so viel

Wärme, als 1 Aequivalentgewicht der in der vorhergehenden Tabelle zusammengestellten Elemente zu gleicher Erwärmung nöthig hat.

Es geht hieraus die Regelmässigkeit als eine annähernd statthabende hervor: Chemisch-äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Elemente bedürfen zu gleicher Erwärmung entweder gleich grosser Wärmemengen, oder doch solcher, welche zueinander in einem einfachen Verhältniss stehen. — Nennen wir thermische Aequivalente der Elemente diejenigen Mengen von ihnen, welche bei der Erwärmung um dieselbe Anzahl Grade gleichviel Wärme aufnehmen oder bei dem Erkalten um dieselbe Anzahl Grade gleichviel Wärme abgeben, so kann man diese Regelmässigkeit auch so ausdrücken: Chemisch-äquivalente Gewichtsmengen der Elemente sind häufig auch thermisch-äquivalente, und wo dies nicht der Fall ist, steht das chemische Aequivalentgewicht zu dem thermischen in einem einfachen Verhältniss. 32,6 Gewichtstheile Zink sind z. B. chemisch- und thermisch-äquivalent mit 56 Gewichtstheilen Cadmium; 32,6 Gewichtstheile Zink sind chemisch-äquivalent mit 108 Gewichtstheilen Silber, thermisch-äquivalent mit 54 Gewichtstheilen Silber. Setzen wir bei Schwefel, Zink, Kupfer und den anderen Elementen der ersten Tabelle (S. 767) das thermische Aequivalent dem chemischen gleich, so macht 1 chemisches Aequivalent Silber oder eines der anderen in der zweiten Tabelle genannten Elemente 2 thermische Aequivalente aus.

Man hat vorgeschlagen, die chemischen Formeln so zu schreiben, dass sie thermische Aequivalente repräsentiren, das Kupferoxyd z. B. CuO, das Silberoxyd aber Ag_2O zu schreiben. Da die chemischen Formeln indess zunächst für chemische Zwecke bestimmt sind, nämlich die chemischen Aequivalentverhältnisse zu versinnlichen, so ist dieser Vorschlag weniger passend, und auch nicht angenommen worden.

Die Regelmässigkeit, welche sich in Beziehung auf das Aequivalentgewicht und die specifische Wärme der Elemente zeigt, ist eine nur annähernd stattfindende. Nach den genauesten Bestimmungen dieser beiden Eigenschaften ergeben sich die Producte nicht gleich gross (oder nicht genau im Verhältnisse 1 zu 2 stehend), sondern nur annähernd gleich. Der Grund davon kann der sein, dass die Elemente noch nicht in vergleichbaren Zuständen auf ihre specifische Wärme untersucht wurden. Das chemische Aequivalentgewicht ist eine unwandelbare Grösse, aber die Grösse der specifischen Wärme hängt von mancherlei Umständen ab und wechselt mit denselben.

Die specifische Wärme ist im Allgemeinen bei höheren Temperaturen grösser als bei niedrigeren, in der Nähe des Schmelzpunktes grösser als weit unter demselben (vergl. S. 219); für alle oben genannten Elemente ist aber die specifische Wärme für Temperaturen zwischen der gewöhnlichen mittleren Wärme und 100° C. bestimmt (für den Phosphor für Temperaturen zwischen 10° und 30° C.). Phosphor hat z. B. zwischen + 10° und 30° C. die specifische Wärme = 0,1887, zwischen — 78° und + 10° C. aber nur = 0,174. Blei hat zwischen +10° und 100° C.

die specifische Wärme = 0,0314, zwischen — 78° und + 10° C. nur = 0,0307. — Je nach der Modification kann die specifische Wärme eine verschiedene sein, wie dies schon aus den Wärmewirkungen bei dem Uebergang aus der amorphen Modification in eine krystallinische (vergl. S. 690) oder aus einer krystallinischen Modification in eine andere (vergl. S. 698) hervorgeht; amorphes Selen muss, um eine gewisse Temperatur zu haben, eine grössere Menge Wärme in sich enthalten als krystallinisches*); monoklinometrisch-krystallisirter Schwefel muss, um eine gewisse Temperatur zu haben, mehr Wärme in sich enthalten als rhombischer, wie aus dem Freiwerden von Wärme bei dem Uebergang aus der ersteren in die letztere Modification ersichtlich ist. Phosphor hat, bei mittlerer Temperatur, in der gelben Modification die specifische Wärme 0,1887, in der rothen Modification aber = 0,170. Schon geringe Veränderungen eines Körpers können auf seine specifische Wärme grossen Einfluss haben; gehämmertes Kupfer hat die specifische Wärme = 0,0933, frisch ausgeglühtes = 0,0952.

Es ist wohl möglich, dass, wenn man alle diese Umstände in Rechnung ziehen und die specifische Wärme der Elemente für wirklich vergleichbare Zustände ermitteln könnte, die Producte aus dieser Eigenschaft in das Aequivalentgewicht genauer noch die oben besprochene Regelmässigkeit zeigen würden. Die specifische Wärme des Kaliums, bei mittleren Temperaturen bestimmt, welche dem Schmelzpunkte dieses Metalles (etwa 50° C.) nahe liegen, giebt mit dem Aequivalentgewichte des Kaliums multiplicirt ein Product, welches mit keinem der im Vorhergehenden gefundenen übereinstimmt; aber bei sehr niedrigen Temperaturen (— 78° bis 0°) hat das Kalium die specifische Wärme 0,17, und diese Zahl giebt mit dem Aequivalentgewicht (39,2) das Product 6,66, nahe übereinstimmend mit den Producten, welche sich für mehrere Elemente (vergl. S. 767) ergaben. — Es bleibt noch unentschieden, welcher Zusammenhang zwischen dem Aequivalentgewichte und der specifischen Wärme bei dem Kohlenstoff statt hat, welcher als Diamant die letztere Eigenschaft = 0,147, als Graphit = 0,200, als vegetabilische Kohle = 0,240 ergab.

Vergleichbar in Beziehung auf die specifische Wärme sind nur feste Körper untereinander, nicht aber feste mit flüssigen im Allgemeinen. Bei dem Quecksilber zwar ist die specifische Wärme des flüssigen (0,0333 zwischen der mittleren Temperatur und 100° C.) von der des festen

*) Wenigstens in der Nähe der Temperatur, bei welcher der Uebergang aus der amorphen in die krystallinische Modification stattfindet. Nach neueren Untersuchungen wird das amorphe Selen bei 90° C. noch nicht krystallinisch, aber bei 96° bis 97° C. tritt diese Umwandlung unter Wärmeentwickelung ein. Zwischen 20° und 80° C. ist die specifische Wärme des amorphen Selens = 0,103, die des krystallinischen = 0,0762. Aber bei sehr niedrigen Temperaturen, zwischen — 20° und 0° C., ist die specifische Wärme beider Modificationen des Selens gleich gross, = 0,075.

(0,032 zwischen — 78° und — 40° C.) nicht viel verschieden, und das Product aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht (100) stellt das Quecksilber zu den Elementen in der ersten Tabelle auf S. 767. Aber z. B. bei dem Brom ist die specifische Wärme für den flüssigen Zustand zwischen + 13° und 58° C. = 0,1129, welche Zahl mit dem Aequivalentgewicht (80) multiplicirt ein Product (9,03) giebt, das sich bei keinem anderen Elemente wiederfindet. Die specifische Wärme des festen Broms ist hingegen, zwischen — 78° und — 20° C., = 0,0843 gefunden worden, und letztere Zahl giebt mit dem Aequivalentgewicht das Product 6,74, wonach das Brom, was die Beziehung zwischen Aequivalentgewicht und specifischer Wärme betrifft, sich wie das Jod verhält; wie bei diesem und den mit ihm in der zweiten Tabelle auf S. 767 zusammengestellten Elementen macht auch bei dem Brom, um uns des S. 768 erläuterten Ausdruckes zu bedienen, 1 chemisches Aequivalent 2 thermische aus.

Auch bei vielen analogen Verbindungen, wenn dieselben feste Körper sind, ergiebt sich das Product aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht nahezu gleich, d. h. äquivalente Mengen von ihnen nehmen bei Erwärmung um gleichviel Grade nahezu gleiche Wärmemengen auf. Wenn man den S. 768 gemachten Unterschied zwischen chemischen und thermischen Aequivalenten festhält, kann man allgemein sagen, bei solchen Verbindungen sei das Product aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht nahezu gleich, welche eine analoge Zusammensetzung nach thermischen Aequivalenten haben.

Betrachtet man z. B. folgende Oxyde:

Formel.	Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
Mg O	0,2439	20	4,88
Mn O	0,1570	35,6	5,59
Cu O	0,1420	39,7	5,64
Zn O	0,1248	40,6	5,07
Hg O	0,0518	108	5,59
Pb O	0,0512	111,7	5,72

so ergiebt sich eine annähernde Uebereinstimmung der Producte; ebenso bei folgenden:

TiO_2	0,1716	41	7,04
SnO_2	0,0932	74	6,90

oder bei folgenden:

MoO_3	0,1324	70	9,27
WO_3	0,0798	116	9,26

Aber dasselbe Product, wie bei den zuletzt erwähnten, aus 1 Aeq. Metall auf 3 Aeq. Sauerstoff bestehenden Verbindungen, ergiebt sich nicht bei AsO_3, SbO_3 und BiO_3; die Metalle in den letzteren Verbindungen gehören zu denjenigen Elementen, bei welchen 1 chemisches Aequivalentgewicht 2 thermischen entspricht (vergl. S. 768), und ihre eben genannten Verbindungen reihen sich in Beziehung auf die specifische Wärme denjenigen an, welche 3 Aeq. Sauerstoff auf 2 Aeq. eines der Metalle enthalten, bei welchen wir chemisches und thermisches Aequivalentgewicht gleich setzen:

Formel.	Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
AsO_3	0,1278	99	12,65
SbO_3	0,0901	144,3	13,00
BiO_3	0,0605	232	14,04
Cr_2O_3	0,1796	77,4	13,90
Fe_2O_3	0,1700	80	13,60

Aehnliches zeigt sich in vielen Fällen. Das Product aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht (im Folgenden bezeichnen wir es geradezu als das Product) ist annähernd gleich bei vielen Schwefelmetallen; bei FeS, CoS, ZnS, SnS, HgS, PbS ist es z. B. = 5,7 bis 6,1. Aber bei AgS ist es verschieden (= 9,3), indessen nahe übereinstimmend mit dem Product bei Cu_2S (9,6); Ag = 108,1 Gewichtstheile Silber ist nämlich (vergl. S. 768) thermisch äquivalent mit Cu_2 = 2 . 31,7 = 63,4 Gewichtstheilen Kupfer.

Annähernd dasselbe Product ergiebt sich bei PbCl, HgCl, ZnCl, MnCl, SnCl, MgCl, CaCl, SrCl und BaCl; es ist bei diesen Chlorverbindungen = 9,0 bis 9,5. Ein ganz anderes Product ergiebt sich hingegen bei KCl, NaCl, AgCl, wo es gleich 12,5 bis 13,1 ist. Setzen wir bei den in der ersteren Gruppe enthaltenen Metallen nämlich das thermische Aequivalent gleich dem chemischen, so macht bei den in der zweiten Gruppe enthaltenen Metallen 1 chemisches Aequivalent 2 thermische aus; die Chlorverbindungen der letzteren Metalle reihen sich an Hg_2Cl und Cu_2Cl an, bei welchen das Product = 12,2 und 13,7 ist.

Das Product ist annähernd dasselbe bei den entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen derjenigen Metalle, welche nach dem Vorhergehenden in eine und dieselbe Gruppe gehören.

Die Unterscheidung der Elemente in zwei Gruppen, wo 1 chemisches Aequivalentgewicht der Glieder der einen 2 chemischen Aequivalentgewichten der Glieder der anderen in Beziehung auf die specifische Wärme entsprechend ist (K oder Ag z. B. entsprechend Cu_2 oder Hg_2), — fin-

det sich auch bei den sauerstoffhaltigen Salzen gerechtfertigt. Annähernd dasselbe Product ergiebt sich z. B. bei KO, NO_5, NaO, NO_5 und AgO, NO_5, nämlich 23,7 bis 24,3, aber ein anderes bei BaO, NO_5 und SrO, NO_5, nämlich 19,9 und 17,8. Das Product ist bei NaO, SO_3 und $KO, SO_3 = 16,4$ und 16,6, bei PbO, SO_3, BaO, SO_3 und den schwefelsauren Salzen der anderen mit Blei in dieselbe Gruppe gehörigen Metalle aber nur = 13 ungefähr.

Ein annähernd gleiches Product aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht ergiebt sich auch häufig bei den entsprechenden Salzen von Säuren mit ähnlicher atomistischer Zusammensetzung. Das Product ist nahezu dasselbe (ungefähr = 32,6) bei $3\,PbO, PO_5$ und $3\,PbO, AsO_5$; nahezu dasselbe (ungefähr = 25) bei KO, NO_5, KO, ClO_5, und KO, AsO_5; nahezu dasselbe (= 19,9) bei BaO, NO_5 und CaO, PO_5 (Baryum und Calcium gehören in Beziehung auf die specifische Wärme in dieselbe Gruppe).

So ist bei vielen Elementen und Verbindungen für den festen Zustand eine Beziehung zwischen dem Aequivalentgewicht und der specifischen Wärme mit Sicherheit nachgewiesen. Die Versuche, die specifische Wärme der Verbindungen auf die der sie zusammensetzenden elementaren Atome zurückzuführen, haben indessen noch nicht zu hinlänglich sicheren Resultaten geführt, um hier darauf eingehen zu lassen.

Für analoge flüssige Verbindungen ist ein Zusammenhang zwischen der specifischen Wärme und dem Aequivalentgewicht noch nicht in der Art nachgewiesen, wie dieses für die festen Verbindungen dargelegt wurde. In einzelnen Fällen, namentlich bei analogen unorganischen Verbindungen, ergeben sich die Producte aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht allerdings nahezu gleich, so z. B. bei $TiCl_2$ und $SnCl_2$, wo diese Producte = 18,4 und 19,0 sind, oder bei PCl_3 und $AsCl_3$, wo diese Producte = 28,8 und 31,9 sind. Aber in weiterem Umfange sind solche Regelmässigkeiten für flüssige Verbindungen noch nicht nachgewiesen; eine Beziehung der specifischen Wärme zu der Zusammensetzung oder dem Aequivalentgewicht ist für die zahlreichen analogen flüssigen Verbindungen, welche der organischen Chemie angehören, noch nicht erkannt.

Für gasförmige Körper ist ein Zusammenhang zwischen der specifischen Wärme und dem Aequivalentgewicht für einige Fälle erkannt; doch zeigt er sich auch hier nicht so allgemein, wie dies für die festen Körper der Fall war. Die folgende Tabelle enthält die unzerlegbaren Gase, deren specifische Wärme (für constanten Druck bestimmt) bekannt ist:

	Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
Sauerstoff	0,2182	8	1,746
Stickstoff	0,2440	14	3,416
Wasserstoff . . .	3,4046	1	3,405
Chlor	0,1214	35,5	4,310
Brom	0,0552	80	4,416

Das Product aus der specifischen Wärme in das Aequivalentgewicht ist bei Sauerstoffgas halb so gross, als bei Stickstoff und bei Wasserstoff; das Product ist für die letzteren Gase gleich. 1 Aeq. Sauerstoffgas braucht zur Erwärmung um eine bestimmte Anzahl Grade eine halb so grosse Wärmemenge, wie 1 Aeq. Stickstoffgas oder Wasserstoffgas. Wie S. 731 erörtert wurde, erfüllt bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck 1 Aeq. Sauerstoffgas einen halb so grossen Raum wie 1 Aeq. Stickstoffgas oder Wasserstoffgas. Es folgt hieraus, dass gleiche Volume Sauerstoffgas, Stickstoffgas und Wasserstoffgas zu gleicher Erwärmung nahezu dieselbe Menge Wärme brauchen. — Ein gleiches Resultat ergiebt sich für Chlorgas und Bromdampf, doch weichen die für diese Körper sich ergebenden Producte von den für Stickstoffgas und Wasserstoffgas gefundenen ab.

Auch bei analogen dampfförmigen Verbindungen zeigen sich manchmal solche Beziehungen, es ist z. B.:

	Formel.	Specifische Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.
Chloräthyl	C_4H_5Cl	0,2737	64,5	17,65
Bromäthyl	C_4H_5Br	0,1816	109	19,79
Zinnchlorid . . .	$SnCl_2$	0,0939	129	12,11
Titanchlorid . . .	$TiCl_2$	0,1263	96	12,12

Ein Aequivalent Chloräthyldampf braucht hiernach zur Erwärmung um eine bestimmte Anzahl Grade nahezu dieselbe Wärmemenge, wie 1 Aeq. Bromäthyldampf, und dieses gilt auch für gleiche Volume beider Körper, da äquivalente Mengen von ihnen gleich grosse Räume erfüllen. Dasselbe Resultat ergiebt sich für Zinnchlorid und Titanchlorid. — Doch sind dies nur vereinzelte Anzeichen einer Regelmässigkeit, und es ist noch nicht umfassender erkannt, in welchen Beziehungen die specifische Wärme zu der Zusammensetzung oder dem Aequivalentgewichte bei gas- oder dampfförmigen Körpern im Allgemeinen steht.

Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen.

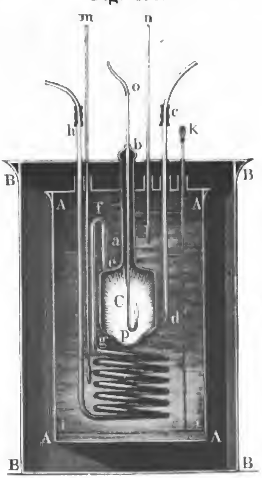
Gleiche Gewichtsmengen verschiedener Substanzen enthalten, wenn sie dieselbe Temperatur zeigen, im Allgemeinen ungleiche Mengen Wärme in sich. Sie nehmen bei der Erwärmung um gleichviel Grade ungleiche Mengen Wärme zu der bereits in ihnen enthaltenen auf, oder geben bei der Abkühlung um gleichviel Grade ungleiche Mengen Wärme ab; dass letztere Wärmemengen, die specifischen Wärmen, in Beziehung zu den Aequivalentgewichten stehen, wurde in dem vorhergehenden Abschnitt besprochen. Aber dieselben Substanzen enthalten auch ungleiche Mengen Wärme in sich, je nachdem sie im freien Zustande nebeneinander oder in chemischer Verbindung miteinander sich befinden. Im Allgemeinen findet bei einem jeden chemischen Vorgang, sei er Verbindung oder Zersetzung, eine Wärmewirkung statt; Wärme wird dabei frei und bedingt Temperaturerhöhung, oder Wärme wird gebunden und es tritt Temperaturerniedrigung ein.

Die genaue Messung der Wärmewirkungen bei chemischen Verbindungen ist an sich schon sehr schwierig. Namentlich aber ist es sehr schwierig und in vielen Fällen jetzt noch nicht erreichbar, zu ermitteln, welcher Theil der in einem solchen Falle unmittelbar beobachteten Wärmewirkung lediglich auf Rechnung des chemischen Vorgangs, und welcher auf Rechnung gleichzeitig stattfindender Aenderungen des Aggregatzustandes zu schreiben sei (dem Gebundenwerden von Wärme bei dem Uebergang eines Körpers aus dem starren Zustand in den tropfbarflüssigen oder aus dem starren oder tropfbar-flüssigen in den elastischflüssigen Zustand; oder dem Freiwerden von Wärme in den umgekehrten Fällen). — Diesen Schwierigkeiten ist es zuzuschreiben, dass, so vielfache Bearbeitung die Wärmewirkungen bei chemischen Verbindungen auch gefunden haben, doch verhältnissmässig nur wenige Resultate mit einiger Sicherheit bekannt sind; allgemeinere Regelmässigkeiten glaubte man zwar oft zu erkennen, aber ohne dass sie sich bestätigt hätten oder mindestens ohne dass sie als sicher nachgewiesene zu betrachten wären.

Es kann hier nicht eine vollständigere Zusammenstellung der in diesen Beziehungen von den einzelnen Forschern erhaltenen Resultate, die oft erheblich untereinander abweichen, Platz finden, sondern nur die Angabe einzelner besonders wichtiger Ergebnisse. Bezüglich der hier beispielsweise angegebenen Zahlenwerthe muss auch bemerkt werden, dass sie nicht mit vollständiger Sicherheit ermittelt sind, sondern dass von verschiedenen Forschern etwas andere als die hier aufgenommenen Werthe gefunden wurden; alle diese Zahlenwerthe sind nur als annähernd richtige, theilweise nur als ungefähre zu betrachten.

Die Wärmewirkung bei chemischen Vorgängen drückt man in der Weise aus, dass man angiebt, wieviele Gewichtseinheiten oder Gewichtstheile (Gramm z. B.) Wasser von mittlerer Temperatur*) durch die Wärme, welche bei einer gewissen chemischen Veränderung einer in denselben Gewichtseinheiten oder Gewichtstheilen angegebenen Menge einer Substanz frei oder gebunden wird, um 1° C. erwärmt oder abgekühlt werden. Diejenige Menge Wärme, welche 1 Gewichtseinheit (1 Grm. z. B.) Wasser um 1° C. erwärmt, wird als Wärmeeinheit bezeichnet.

Fig. 498.

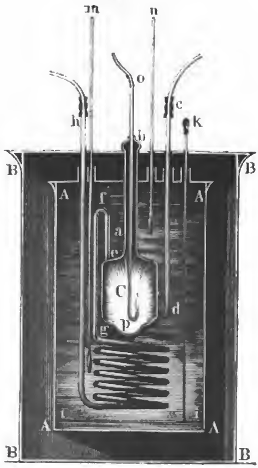


Zur Bestimmung der Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen hat man meistens direct die Temperaturveränderung beobachtet, welche dadurch in einer bekannten Menge Wasser hervorgebracht wird. Für die Ermittelung der Wärme, welche bei der Verbrennung verschiedener Substanzen frei wird, hat man sich z. B. eines Wassercalorimeters bedient, dessen Einrichtung im Allgemeinen Fig. 498 erläutert. Ein kupfernes Gefäss *A* befindet sich innerhalb eines zweiten *B*; damit *A*, wenn sein Inhalt eine höhere Temperatur annimmt, möglichst wenig Wärme durch Strahlung verliere, ist es an der Aussenseite metallisch glänzend (versilbert und polirt), und ausserdem ist der Wärmeverlust von *A* durch einen zwischen *A* und *B* angebrachten, die Wärme sehr wenig leitenden Körper möglichst vermindert. *A* und *B* sind mit Deckeln versehen, welche mehrfache Oeffnungen haben, um Röhren, Thermometer u. a. hindurch-

*) Streng genommen ist nämlich die Menge Wärme, welche 1 Gewichtseinheit Wasser zur Erwärmung um 1° C. nöthig hat, je nach der verschiedenen Temperatur, die das Wasser bereits besitzt, etwas verschieden (vergl. S. 218 f.).

gehen zu lassen. In dem Gefäss A, welches mit Wasser gefüllt wird, befindet sich ein Gefäss C, in welchem die Verbrennungen vor sich gehen.

Fig. 499.



Aus ihm führt eine Röhre ab bis zum Deckel von B; sie ist oben dicht verschliessbar und durch sie werden die verbrennenden Substanzen in C eingesenkt. Der die Verbrennung unterhaltende Sauerstoff wird nach C aus einem Gasometer durch die Röhre cd zugeführt; die Verbrennungsproducte sammeln sich entweder in C oder entweichen, wenn gasförmig, durch die Röhre efg, die in ihrem weiteren Verlaufe schlangenförmig gewunden ist und dann aus dem Gefässe A heraustritt; das Ende dieser Röhre, h, steht in Verbindung mit einem Gasometer, welches die bei der Verbrennung sich bildenden Gase aufnimmt, oder in Verbindung mit angemessenen Absorptionsapparaten. Die in C entwickelte Wärme theilt sich dem dieses Gefäss und die Schlangenröhre umgebenden Wasser mit; letztere lässt die noch heiss aus C ausströmenden Gase längere Zeit im Wasser circuliren und durch das Darbieten einer grossen Oberfläche gegen das Wasser sie ihren Ueberschuss an Wärme vollständig abgeben. Damit das Wasser durch seine ganze Masse hindurch gleichförmig erwärmt werde, dient ein Rührer, ein an dem Stab k befestigtes ringförmiges Blech ii, durch dessen Auf- und Abbewegung die verschiedenen Schichten des Wassers gemischt werden. Zwei Thermometer m und n geben die Temperatur des Wassers an.

Fig. 499 zeigt den Apparat, wie ein durch die feine Röhre op zugeleitetes Gas in ihm brennt; die Röhre op, die mit dem Deckel der Röhre ab dicht verbunden ist, wurde nach dem Anzünden des Gases rasch durch ab eingesenkt und zugleich diese letztere Röhre verschlossen. Für die Verbrennung fester oder flüssiger Körper hingen diese an dem die Röhre ab schliessenden Deckel an feinen Drähten in Schälchen oder kleinen Lampen, sie wurden vor dem Einsenken an einer Stelle bis zum Glühen oder Brennen erhitzt oder an dem feinen Docht der Lampen angezündet. Wo ein solcher Apparat für die Ausführung genauerer Versuche angewendet wurde, war indessen seine Construction complicirter, als in dem Vorhergehenden, wo nur die hauptsächlichsten Einrichtungen angedeutet werden sollten, angegeben ist. Namentlich waren in dem hier einfach durch die Röhre ab dargestellten Theile Vorrichtungen angebracht.

welche die Mittheilung von Wärme aus C an den aus dem Wasser hervorragenden Theil der Röhre ab hinderten. — Die Menge des verbrannten Körpers wurde bei Gasen durch Messung der in den Verbrennungsraum eintretenden Mengen, bei flüssigen oder festen Körpern durch Abwägung derselben vor oder nach dem Verbrennungsversuch gefunden, oder auch durch die Untersuchung und quantitative Bestimmung der Verbrennungsproducte.

Bei anderen Versuchen hat man ein Metallgefäss, in welches der zu verbrennende feste oder flüssige Körper gebracht war, mit Sauerstoffgas gefüllt und verschlossen in das Wasser des Calorimeters eingesenkt; oder für die Ermittelung der bei Verbindungen mit Chlor frei werdenden Wärme die zu verbindende Substanz in dünnen Glaskugeln in ein Glasgefäss gebracht, welches dann mit Chlorgas gefüllt und in ein Metallgefäss eingeschlossen in das Wasser das Calorimeters getaucht wurde. Die chemische Verbindung wurde dann erst eingeleitet, z. B. durch Erhitzen eines Theils des festen Körpers mittelst eines feinen Platindrahts, welchem die Glühhitze durch einen elektrischen Strom mitgetheilt wurde; oder durch Zerbrechen der dünnen Glaskugeln (bei Erschütterung des Apparats), in welche die Substanz eingeschlossen war. Auch auf die Einzelnheiten in der Ausführung solcher Versuche können wir hier nicht näher eingehen, wo nur eine Vorstellung davon zu geben ist, wie die Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen überhaupt bestimmbar sind.

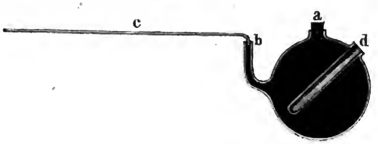
Durch die in irgend einem Versuche der Art bei einem chemischen Vorgange frei gewordene Wärme wird nicht allein das in dem Calorimeter enthaltene Wasser (dessen Gewicht man kennt) um eine gewisse Anzahl Grade erwärmt, sondern auch die Substanz des das Wasser umschliessenden Gefässes und was noch in dem Wasser an Metallen, an Glas und Quecksilber (in den Thermometern) u. a. eingetaucht ist. Für alle diese Substanzen wird der sogenannte Wasserwerth ermittelt (vergl. S. 217 f.). Die Menge des vorhandenen Wassers nebst dem es umschliessenden Gefässe und allem Eingetauchten, nach Reduction der letzteren Massen auf ihren Wasserwerth, giebt das Gewicht des Wassers, das bei einem Versuch durch eine chemische Veränderung (die Verbrennung z. B.) einer zu bestimmenden Menge eines Körpers eine gewisse Temperaturveränderung erfährt; hieraus lässt sich ableiten, wieviel Gewichtseinheiten Wasser durch dieselbe chemische Veränderung von 1 Gewichtseinheit des Körpers eine Temperaturveränderung um 1° C. erführen.

Für chemische Vorgänge, welche ohne Gaszufuhr und Gasentwickelung statthaben, können natürlich einfachere Apparate, als der in Fig. 499 angedeutete, angewendet werden; es ist dann nur nöthig, die chemischen Vorgänge zwischen bekannten Mengen verschiedener Körper in einem im Wassercalorimeter befindlichen Raume einzuleiten, ohne dass etwas von der Wärmewirkung nach Aussen verloren geht, und die Temperaturveränderung der Wassermenge (in welcher wiederum der Was-

serwerth von dem sonst zum Apparat Gehörigen und darin Befindlichen inbegriffen ist) zu bestimmen.

Mit Erfolg hat man namentlich für solche Vorgänge ein Quecksilbercalorimeter benutzt, von dessen Einrichtung Fig. 500 eine Vorstellung giebt. Eine grosse Glaskugel A, welche durch die nachher verschlossene Oeffnung a mit Quecksilber gefüllt ist, communicirt durch den Ansatz b mit einer horizontalen feinen Röhre c; in eine andere Oeffnung der Kugel ist die Röhre d befestigt, welche verschliessbar ist und in deren unterem Theile man die chemischen Vorgänge stattfinden lässt. Das Ganze stellt ein grosses Thermometer dar, welches die in seinem Innern vor sich gehenden Wärmewirkungen anzeigt, sofern bei Wärmeentwickelung in d das umgebende Quecksilber erhitzt wird und sich ausdehnt, welche Ausdehnung in der Röhre c bemerkbar und messbar ist. Durch vorläufige Versuche ist ermittelt, welcher Veränderung des Quecksilberstandes in der Röhre c die Erwärmung des Quecksilbers durch eine solche Wärmemenge entspricht, die 1 Grm. Wasser um 1° C. erwärmt; vor Anstellung eines jeden Versuchs kann die hiernach entworfene und an der cylindrischen Röhre c verschiebbare Scale so gestellt werden, dass der Quecksilberstand in c mit dem Nullpunkte der Theilung coïncidirt, und die Verrückung des Quecksilberstandes bei dem Versuche giebt dann die entwickelte Wärme ausgedrückt in solchen Wärmemengen an. Bei der nahezu gleichförmigen Ausdehnung des Quecksilbers innerhalb der bei solchen Versuchen vorkommenden Temperaturen geben die Anzeigen eines solchen Instruments für die Wärmewirkungen im Innern desselben richtige Resultate, wenn auch die entwickelte Wärme durch die Masse des Quecksilbers hindurch nicht gleichförmig vertheilt ist; die Verrückung des Quecksilberstandes in der Röhre c ist dieselbe, wenn eine gewisse Wärmemenge die den unteren Theil von d umgebenden Quecksilberschichten stark und die entfernteren schwächer erwärmt, wie wenn dieselbe Wärmemenge die ganze Quecksilbermasse gleichförmig erwärmte.

Fig. 500.



Verhältnissmässig sicher sind die Wärmewirkungen bekannt, welche bei der Verbrennung verschiedener Substanzen stattfinden. Von den folgenden Gasen entwickelt je ein Gewichtstheil (G. Th.) oder die dem durch die Formeln gegebenen Aequivalentgewichte entsprechende Anzahl Gewichtstheile die beigesetzten, in Wärmeeinheiten (W. E., vergl. S. 775) ausgedrückten Wärmemengen:

Bei der Verbrennung zu Wasser †):

1 G.Th. Wasserstoff . .	34462 W.E.	1 Aeq. H	= 1 G.Th.		34462 W.E.

bei der Verbrennung zu Kohlensäure:

1 G.Th. Kohlenoxyd . .	2403 W.E.	1 Aeq. CO	= 14	„	33642 „

bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser:

1 G.Th. Sumpfgas . . .	13063 W.E.	1 Aeq. C_2H_4	= 16	„	209008 „
1 „ ölbildendes Gas	11858 „	1 „ C_4H_4	= 28	„	332024 „

Es folgen die Wärmemengen, welche die angegebenen Quantitäten einiger Flüssigkeiten (der Vergleichung halber sind auch einige ähnlich zusammengesetzte feste Körper, mit * bezeichnet, aufgenommen) bei Verbrennungsversuchen gegeben haben. Hiernach entwickelt

bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser:

	W.E.			G.Th.	W.E.
1 G.Th. Amylen	11491;	1 Aeq.	$C_{10}H_{10}$	= 70	804370
1 „ Terpentinöl	10852;	1 „	$C_{20}H_{16}$	= 136	1475872
1 „ Aether	9028;	1 „	C_4H_5O	= 37	334036
1 „ Holzgeist	5307;	1 „	$C_2H_4O_2$	= 32	169824
1 „ Alkohol	7184;	1 „	$C_4H_6O_2$	= 46	330464
1 „ Amylalkohol	8959;	1 „	$C_{10}H_{12}O_2$	= 88	788392
1 „ Essigsäure	3505;	1 „	$C_4H_4O_4$	= 60	210300
1 „ Buttersäure	5647;	1 „	$C_8H_8O_4$	= 88	496936
1 „ Valeriansäure	6439;	1 „	$C_{10}H_{10}O_4$	= 102	656778
1 „ Palmitinsäure * . . .	9316;	1 „	$C_{32}H_{32}O_4$	= 256	2384896
1 „ Stearinsäure *	9716;	1 „	$C_{36}H_{36}O_4$	= 284	2759344
1 „ ameisensaures Methyl	4197;	1 „	$C_4H_4O_4$	= 60	251820
1 „ essigsaures Methyl	5342;	1 „	$C_6H_6O_4$	= 74	395308
1 „ ameisensaures Aethyl	5279;	1 „	$C_6H_6O_4$	= 74	390646
1 „ essigsaures Aethyl	6293;	1 „	$C_8H_8O_4$	= 88	553784
1 „ buttersaures Methyl	6799;	1 „	$C_{10}H_{10}O_4$	= 102	693498
1 „ buttersaures Aethyl	7091;	1 „	$C_{12}H_{12}O_4$	= 116	822556
1 „ valeriansaures Methyl	7376;	1 „	$C_{12}H_{12}O_4$	= 116	855616
1 „ Wallrath *	10342;	1 „	$C_{64}H_{64}O_4$	= 480	4964160

(Der Wallrath besteht hauptsächlich aus palmitinsaurem Cetyl $C_{64}H_{64}O_4$.)

†) Eine Vorstellung über die Unsicherheit der Zahlenwerthe für die gefundenen Verbrennungswärmen giebt die Beachtung, dass die von 1 G.Th. Wasserstoff bei dem Verbrennen entwickelte Wärme von verschiedenen Forschern innerhalb der Grenzen 33553 und 34666 verschieden bestimmt wurde; und zwar gehören diese verschiedenen Resultate sämmtlich der neueren Zeit an.

Bei der Verbrennung zu Kohlensäure und schwefliger Säure:
1 G.Th. Schwefelkohlenstoff 3401 W.E.; 1 Aeq. CS_2 = 38 G.Th. 129238 W.E.

Bei der directen Verbrennung verschiedener fester Körper (die Metalle wurden im fein zertheilten Zustande angewendet) wurden folgende Resultate erhalten. Es giebt

	W.E.			G.Th.	W.E.
bei der Verbrennung zu Kohlenoxyd:					
1 G.Th. Kohlenstoff (Holzkohle)	2473;	1 Aeq. C	=	6	14838
bei der Verbrennung zu Kohlensäure:					
1 G.Th. Kohlenstoff (Holzkohle)	8080;	1 Aeq. C	=	6	48480
bei der Verbrennung zu schwefliger Säure:					
1 G.Th. rhombischer Schwefel . . .	2221;	1 Aeq. S	=	16	35536
Bei der Verbrennung zu Phosphorsäure:					
1 G.Th. gelber Phosphor	5953;	1 Aeq. P	=	31	184543
bei der Verbrennung zu Oxyden:					
(zu ZnO) : 1 G.Th. Zink	1301;	1 Aeq. Zn	=	32,6	42413
(„ Fe_3O_4 ?) : 1 „ Eisen	1575;	1 „ Fe	=	28	44100
(„ SnO_2) : 1 „ Zinn	1167;	1 „ Sn	=	58	67686
(„ SnO_2) : 1 „ Zinnoxydul .	521;	1 „ SnO	=	66	34386
(„ CuO) : 1 „ Kupfer	604;	1 „ Cu	=	31,7	19147
(„ CuO) : 1 „ Kupferoxydul	256;	1 „ Cu_2O	=	71,4	18278

Die Vergleichung der Verbrennungswärmen, welche gleiche oder äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Substanzen entwickeln, wäre streng genommen nur für Substanzen von demselben Aggregatzustand statthaft, da dieselbe Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen zu Versuchen über die Verbrennungswärme angewandt verschiedene Resultate ergeben muss. Ein gewisses Gewicht Stearinsäure z. B. enthält im flüssigen (geschmolzenen) Zustand mehr Wärme (die latente Schmelzwärme) in sich, als ein gleiches Gewicht starrer Stearinsäure, und erstere wird bei der Verbrennung eine um diesen Ueberschuss an Wärme grössere Menge Wärme frei werden lassen, als letztere. Dafür, die Verschiedenheiten der Aggregatzustände bei der Betrachtung der Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen in genauere Betrachtung zu ziehen, giebt es aber jetzt nur wenige Anhaltspunkte. Die in den obigen Tabellen zusammengestellten Zahlen geben übrigens eine grosse Zahl von Belegen dafür ab, dass auch bei Substanzen von demselben Aggregatzustande, und selbst bei chemisch ähnlichen, die durch gleiche oder durch äquivalente Gewichtsmengen bei der Verbrennung entwickelten Wärmemengen höchst ungleich sind.

Zahlen, die sich untereinander viel näher kommen, ergeben sich, wenn man umgekehrt aufsucht, welche Wärmemengen bei der vollstän-

digen Verbrennung verschiedener Substanzen durch eine und dieselbe Menge Sauerstoff frei werden. In dem Folgenden sind die Wärmemengen*) zusammengestellt, die bei der vollständigen Verbrennung der angeführten Körper durch je 1 G. Th. Sauerstoff frei werden.

Wasserstoffgas	4308 W.E.	Sumpfgas	3266 W.E.
Kohlenoxydgas	4205 „	Oelbildendes Gas	3458 „
Aether	3479 W.E.	Amylen	3352 W.E.
		Terpentinöl	3294 „
Holzgeist	3538 „		
Alkohol	3442 „	Ameisensaures Methyl	3935 „
Amylalkohol	3285 „	Essigsaures Methyl	3529 „
		Ameisensaures Aethyl	3488 „
Essigsäure	3286 „	Essigsaures Aethyl	3461 „
Buttersäure	3106 „	Buttersaures Methyl	3334 „
Valeriansäure	3158 „	Buttersaures Aethyl	3213 „
Palmitinsäure	3240 „	Valeriansaures Methyl	3342 „
Stearinsäure	3317 „	Wallrath	3301 „
Kohlenstoff (Holzkohle)	3030 W.E.	Zinn	4230 W.E.
Gelber Phosphor	4613 „	Zinnoxydul	4298 „
Zink	5302 „	Kupfer	2393 „
Eisen	4134 „	Kupferoxydul	2285 „

Die durch gleiche Gewichtsmengen Sauerstoff bei der vollständigen Verbrennung verschiedener entzündlicher Substanzen entwickelten Wärmemengen ergeben sich zwar in sehr vielen, aber keineswegs in allen Fällen annähernd gleich gross. Die in früherer Zeit vermuthete Regelmässigkeit, dass die bei Verbrennungen entwickelten Wärmemengen stets der Menge des verzehrten Sauerstoffs proportional seien, findet keineswegs allgemein statt.

Es ist bemerkenswerth, dass ein und derselbe Körper in verschiedenen Modificationen angewendet ungleiche Mengen Wärme bei der Ver-

*) Diese Zahlen leiten sich einfach aus denen der vorhergehenden Tabellen ab. Entwickelt 1 G. Th. Wasserstoff bei der Verbrennung mit 8 G. Th. Sauerstoff 34462 W.E., so giebt ein G. Th. Sauerstoff, wenn er Wasserstoff verbrennt, 4308 W.E. — 1 Aeq. Alkohol $C_4H_6O_2 = 46$ G. Th. braucht, ausser dem schon darin enthaltenen Sauerstoff, noch 12 Aeq. = 96 G. Th. Sauerstoff, damit aller Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, und es werden dabei 330464 W.E. frei; 1 G. Th. Sauerstoff giebt somit, wenn er bei der Verbrennung von Alkohol verbraucht wird, $\frac{330464}{96} = 3442$ W.E. In dieser Weise sind alle Zahlen der folgenden Tabelle aus denen der vorhergehenden abgeleitet.

brennung frei werden lassen kann. Es wurde schon bei der Betrachtung der verschiedenen Modificationen (S. 690 und 698) erinnert, dass bei dem Uebergang eines Körpers aus der einen in die andere häufig Wärme frei wird (bei dem Uebergang aus der letzteren in die erstere somit auch Wärme gebunden wird); um den Ueberschuss an Wärme, welchen eine Modification eines Körpers mehr enthält als eine andere, muss die Verbrennungswärme der ersteren grösser sein als die der letzteren.

Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff entwickeln z. B. bei der Verbrennung merklich verschiedene Wärmemengen, je nach der Modification, in welcher sie angewendet werden. Man hat die Verbrennungswärme gefunden *):

bei der Verbrennung zu schwefliger Säure:

für 1	G.Th.	rhombischen Schwefel	2221	W.E.
„ 1	„	monoklinometrischen Schwefel .	2260	„
„ 1	„	weichen Schwefel	2258	„

bei der Verbrennung zu Phosphorsäure:

für 1	G.Th.	gelben Phosphor	5953	„
„ 1	„	rothen „	5070	„

bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure:

für 1	G.Th.	Holzkohle	8080	„
„ 1	„	dichte Kohle aus Gasretorten .	8047	„
„ 1	„	natürlichen Graphit	7797	„
„ 1	„	Graphit aus Hohöfen	7762	„
„ 1	„	Diamant	7770	„

Im Allgemeinen ergiebt diejenige Modification die grössere Verbrennungswärme, welche die grössere specifische Wärme hat. So ist die specifische Wärme des gelben Phosphors grösser als die des rothen und die der Holzkohle grösser als die des Graphits oder des Diamants (vergl. S. 769).

Es ist sehr möglich, dass auch gleiche Gewichtsmengen Sauerstoff bei der Verbrennung einer und derselben Substanz ungleiche Mengen Wärme frei werden lassen können, je nachdem sich der Sauerstoff in der gewöhnlichen oder in der durch den Einfluss der Elektricität entstehenden Modification (vergl. S. 705) befindet. Dass auch in verschiedenen Modificationen eines gasförmigen Elements ungleiche Wärmemengen enthalten sind, geht aus der Beobachtung hervor, dass bei Abschluss des

*) Die hier angegebenen Verbrennungswärmen sind von denselben Beobachtern nach derselben Methode und mittelst desselben Apparats gefunden worden, und deshalb vergleichbar. Verschiedene Beobachter haben für die Verbrennungswärme derselben Substanz ziemlich abweichende Werthe gefunden, für die bei der Verbrennung von 1 G.Th. Kohlenstoff der Holzkohle zu Kohlensäure freiwerdende Wärme z. B. innerhalb der Grenzen 7288 und 8080 W.E. liegende Werthe.

Sonnenlichtes dargestelltes und aufbewahrtes Chlor bei der Einwirkung auf concentrirte Kalilösung etwas weniger Wärme entwickelt, als vorher von der Sonne bestrahltes (vergl. S. 705).

Wenn zwei Körper bei ihrer Vereinigung untereinander selbst schon Wärme entwickeln, so kann bei der nachherigen Verbrennung der Verbindung nicht mehr soviel Wärme entwickelt werden, als die Bestandtheile einzeln verbrannt ergeben hätten. Die Verbrennungswärme der Verbindung ist wohl stets im Vergleich zu der der einzelnen Bestandtheile um soviel kleiner, als bereits Wärme durch die Vereinigung der letzteren ausgeschieden wurde.

Für solche Verbindungen, welche sich unter starker Wärmeentwickelung aus zwei brennbaren Bestandtheilen bilden und selbst noch brennbar sind, fehlen experimentelle Bestimmungen aller in Betracht kommenden Wärmewirkungen, so dass der obige Satz nur als ein theoretisch wahrscheinlicher, nicht aber als ein experimentell ganz bewiesener zu betrachten ist. Für Verbindungen aus einem brennbaren und einem nicht brennbaren Bestandtheil ist er nachgewiesen. Kohlenoxydgas entwickelt z. B. bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure im Vergleich zu dem darin enthaltenen Kohlenstoff um soviel weniger Wärme, als bereits bei der Vereinigung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff zu Kohlenoxydgas frei wurde. $C = 6$ G.Th. Kohlenstoff (wie er in der Holzkohle enthalten ist) entwickelt bei der Verbrennung zu $CO = 14$ G.Th. Kohlenoxydgas 14838 W.E., bei der Verbrennung zu $CO_2 = 22$ G.Th. Kohlensäure 48480 W.E.; $CO = 14$ G.Th. Kohlenoxydgas entwickelt bei der Verbrennung zu $CO_2 = 22$ G.Th. Kohlensäure $48480 - 14838 = 33642$ W.E. Oder: Kohlenstoff ($C = 6$ Thle.) entwickelt bei der Verbrennung zu Kohlenoxydgas und das entstehende Kohlenoxydgas ($CO = 14$ G.Th.) bei der nachherigen Verbrennung zu Kohlensäure zusammen soviel Wärme, wie der Kohlenstoff bei der sofortigen Verbrennung zu Kohlensäure entwickeln würde ($14838 + 33642 = 48480$).

Bei einigen Verbindungen nach festem Verhältniss ist die Verbrennungswärme gerade so gross wie die Summe der Verbrennungswärmen, welche die Bestandtheile einzeln verbrannt entwickelt haben würden*); es lässt sich jetzt noch Nichts darüber entschieden, ob dies darauf beruht, dass die bei der Vereinigung der Bestandtheile zu jener Verbindung entwickelte Wärme unerheblich war, oder welchen Antheil der Umstand haben kann, dass diese bei der Bildung jener Verbindung entwickelte Wärme gerade gleich war derjenigen, welche zur Umwandlung des Aggregatzustandes eines der Bestandtheile bei der Bildung der Verbindung, z. B. der Ueberführung des Kohlenstoffs in eine gasförmige Verbindung, nöthig war. Sehr genau ist z. B. die Verbrennungswärme von $C_4H_4 =$

*) Für die folgenden Berechnungen sind die in den Tabellen S. 779 und 780 zusammengestellten Zahlenwerthe für die Verbrennungswärmen benutzt.

28 G.Th. ölbildendem Gas (332024 W.E.) gleich der von 4 C = 24 G.Th. Kohlenstoff und 4 H = 4 G.Th. Wasserstoff zusammen entwickelten (24 . 8080 + 4 . 34462 = 331768 W.E.) — Weniger genau übereinstimmend, aber immer noch ziemlich sich nahe kommend, sind die von C_2H_4 = 16 G.Th. Sumpfgas (209008 W.E.) und die von 2 C = 12 G.Th. Kohlenstoff und 4 H = 4 G.Th. Wasserstoff (12 . 8080 + 4 . 34462 = 234808 W.E.) gelieferten Verbrennungswärmen; oder die von $C_{20}H_{16}$ = 136 G.Th. Terpentinöl (1475872 W.E.) und die von 20 C = 120 G.Th. Kohlenstoff und 16 H = 16 G.Th. Wasserstoff (120 . 8080 + 16 . 34462 = 1420992 W.E.); oder die von CS_2 = 38 G.Th. Schwefelkohlenstoff (129238 W.E.) und die von C = 6 G.Th. Kohlenstoff und 2 S = 32 G.Th. Schwefel (6 . 8080 + 32 . 2221 = 119552 W.E.). In den beiden letzteren Beispielen ist die Verbrennungswärme der Verbindung sogar etwas grösser als die der Bestandtheile, wären diese für sich verbrannt worden. Es fehlen bis jetzt die Anhaltspunkte. hierüber Rechenschaft zu geben, und z. B. zu entscheiden, ob das für Schwefelkohlenstoff gefundene Resultat vielleicht darauf beruhe, dass flüssiger Schwefel und flüssiger Kohlenstoff, wie diese in dieser Verbindung enthalten sind, mehr Wärme bei der Verbrennung frei werden lassen, als dieselben Körper, wenn im starren Zustand zu Verbrennungsversuchen angewendet, ergeben (vergl. S. 780). — Thatsache ist, dass bei nicht wenigen, aus zwei brennbaren Bestandtheilen zusammengesetzten Verbindungen die Verbrennungswärme annähernd so gross ist, wie die Summe der Verbrennungswärmen der darin enthaltenen Bestandtheile, aber dieser Satz ist weder als ein streng richtiger, noch auch nur (nach dem, was oben erinnert wurde) als ein ganz allgemein annähernd richtiger zu betrachten.

Für die Verbrennungswärme von Mischungen nach veränderlichen Verhältnissen, bei deren Bildung nicht viel Wärme frei wird und wo der Aggregatzustand derselbe bleibt, kann wohl angenommen werden. dass sie der der in der Mischung enthaltenen Bestandtheile gleich ist. Für den Alkohol hat man gefunden, dass dieselbe Gewichtsmenge desselben, für sich oder mit Wasser gemischt, dieselbe Wärmemenge bei der Verbrennung entwickelt; nur wird bei dem mit Wasser versetzten Alkohol ein Theil der Verbrennungswärme sofort zur Ueberführung des beigemischten Wassers in Dampf verbraucht, und um eben soviel weniger beträgt der Erwärmungseffect, welcher auf einen anderen der Einwirkung des verbrennenden Alkohols ausgesetzten Körper hervorgebracht wird.

Ist eine Verbindung bereits sauerstoffhaltig, so entwickelt sie im Allgemeinen bei der Verbrennung weniger Wärme, als der oder die darin enthaltenen brennbaren Bestandtheile für sich verbrannt geben würden. Ein Beispiel hierfür giebt schon die oben (S. 783) angeführte Thatsache ab, dass Kohlenoxydgas bei der Verbrennung weniger Wärme entwickelt, als der darin enthaltene Kohlenstoff bei der Verbrennung zu

Kohlensäure geben würde. Man glaubte früher allgemein annehmen zu dürfen, eine kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbindung entwickle bei der Verbrennung soviel Wärme, wie der Rest von Bestandtheilen, welcher bleibt, wenn man den Gehalt an Sauerstoff nebst der zur Bildung eines Productes vollständiger Verbrennung nöthigen Menge anderer Bestandtheile abzieht (also den Sauerstoff mit der zur Bildung von Wasser nöthigen Menge Wasserstoff abzieht, oder den Sauerstoff mit der zur Bildung von Kohlensäure nöthigen Menge Kohlenstoff). Annähernd trifft dies allerdings in vielen Fällen zu. So ist die Verbrennungswärme von $C_4H_5O = 37$ G.Th. Aether (334036 W.E.) nahezu gleich der von $C_4H_5O - HO = C_4H_4 = 28$ G.Th. ölbildendem Gas (332024 W.E.). So ist die Verbrennungswärme von $C_4H_6O_2 = 46$ G.Th. Alkohol (330464 W.E.) sehr nahe gleich der von $C_4H_6O_2 - 2HO = C_4H_4 = 28$ G.Th. ölbildendem Gas (332024 W.E.) und nicht weit entfernt von der von $C_4H_6O_2 - CO_2 = C_3H_6 = {}^3/_2 C_2H_4 = 24$ G.Th. Sumpfgas (313512 W.E.). So kommt die Verbrennungswärme von $C_4H_4O_4 = 60$ G.Th. Essigsäure (210300 W.E.) der von $C_4H_4O_4 - 4HO = 4C = 24$ G.Th. Kohlenstoff (193920 W.E.) ziemlich nahe, und noch näher der von $C_4H_4O_4 - 2CO_2 = C_2H_4 = 16$ G.Th. Sumpfgas (209008 W.E.). Aber eine allgemeinere Gültigkeit ist auch diesem Satze nicht beizulegen; anderer Beweise, die sich dagegen anführen lassen, nicht zu gedenken, spricht schon in bestimmtester Weise der Umstand dagegen, dass die Verbrennungswärme einer sauerstoffhaltigen Verbindung überhaupt nicht lediglich von ihrer Zusammensetzung, wie diese durch die empirische Formel ausgedrückt ist, abhängt.

Isomere Substanzen von ungleichem chemischem Charakter haben nämlich wesentlich verschiedene Verbrennungswärmen. 1 G.Th. Essigsäure ($C_4H_4O_4$) giebt z. B. 3505 W.E., während dieselbe Menge des isomeren ameisensauren Methyls 4197 W.E. giebt. 1 G.Th. Buttersäure ($C_8H_8O_4$) giebt 5647 W.E., während dieselbe Menge des isomeren essigsauren Aethyls 6293 W.E. giebt. — Fraglich bleibt es, ob die Verschiedenheiten in den Verbrennungswärmen, die man für isomere Verbindungen von gleichem chemischem Charakter gefunden hat (für 1 G.Th. essigsaures Methyl z. B. 5342 W.E. und für die gleiche Menge des isomeren ameisensauren Aethyls 5279 W.E., für 1 G.Th. buttersaures Aethyl 7091 W.E. und für dieselbe Menge des isomeren valeriansauren Methyls 7376 W.E.), wesentliche sind oder nur zufällige waren.

Gewiss ist indessen, dass bei ähnlichen Verbindungen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss, aber in verschiedener Menge im Vergleich zu dem vorhandenen Sauerstoff enthalten, die Verbrennungswärme um so kleiner ist, um je vorwaltender im Verhältniss zu den anderen Bestandtheilen der Sauerstoffgehalt ist. In solchen Reihen ähnlicher Verbindungen macht sich der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Verbrennungswärme überhaupt um so weniger bemerklich, je mehr seine Menge gegen die der anderen Bestandtheile zurücktritt.

Es zeigt sich dies z. B. bei der Vergleichung der Verbrennungswärmen von je 1 G.Th.

Essigsäure	($C_4 H_4 O_4$)	3505	W.E.
Buttersäure	($C_8 H_8 O_4$)	5647	"
Palmitinsäure . . .	($C_{32}H_{32}O_4$)	9316	"
Stearinsäure	($C_{36}H_{36}O_4$)	9716	"
Ameisensaurem Methyl	($C_4 H_4 O_4$)	4197	"
Ameisensaurem Aethyl	($C_6 H_6 O_4$)	5279	"
Buttersaurem Methyl .	($C_{10}H_{10}O_4$)	6799	"
Buttersaurem Aethyl .	($C_{12}H_{12}O_4$)	7091	"
Wallrath	($C_{64}H_{64}O_4$)	10342	"

Essigsäure und Buttersäure haben dieselbe Differenz in ihren Formeln, wie Palmitinsäure und Stearinsäure, aber bei den beiden ersteren Körpern ist die Differenz der Verbrennungswärmen gleicher Gewichtstheile viel grösser, als bei den beiden letzteren Körpern, wo überhaupt schon der Einfluss des Sauerstoffgehalts gegen den des Gehalts an brennbaren Bestandtheilen mehr zurücktritt. Dasselbe zeigt sich, wenn man die Differenzen der Verbrennungswärmen für ameisensaures Methyl und ameisensaures Aethyl und für buttersaures Methyl und buttersaures Aethyl miteinander vergleicht. — Je grösser die Menge der brennbaren Bestandtheile in diesen Verbindungen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten enthalten, im Vergleich zu der des Sauerstoffs ist, um so mehr nähert sich ihre Verbrennungswärme der der Kohlenwasserstoffe, welche Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten enthalten. Von diesen Kohlenwasserstoffen geben, wie verschiedene Mengen elementarer Atome auch in einem Atom der Verbindung enthalten seien (d. i., wie verschiedene Mengen der Bestandtheile auch in demselben Raum der gas- oder dampfförmigen Verbindung enthalten sein mögen), gleiche Gewichte immer nahezu dieselbe Verbrennungswärme. Die Verbrennungswärme von 1 G.Th. ölbildendem Gas ($C_4 H_4$) ist z. B. = 11858 W.E., die von 1 G.Th. des flüssigen Amylens ($C_{10} H_{10}$) = 11491 W.E., die von 1 G.Th. des flüssigen Cetens ($C_{32} H_{32}$) = 11055 W.E. (Die Verbrennungswärme der flüssigen Kohlenwasserstoffe mit gleichviel Aequivalenten C und H scheint in dem Maass etwas geringer zu sein, als das Aequivalent- oder Atomgewicht und die Dampfdichte grösser ist.) Diesen Verbrennungswärmen kommt die von 1 G.Th. Wallrath ($C_{64} H_{64} O_4$; 10342 W.E.) schon ziemlich nahe.

Ueber die Wärmeentwickelung bei der Bildung anderer einfacherer Verbindungen, als der mit Sauerstoff, liegen nur wenige directe Bestimmungen vor, und die Zahlenwerthe, auf welche man dafür in indirecter Weise geschlossen hat, bieten vielfach noch grosse Unsicherheit. Die folgende Zusammenstellung enthält die Wärmewirkungen, welche bei der

Vereinigung von Chlor mit mehreren unzerlegbaren Substanzen beobachtet wurden; es entwickelt bei der Verbindung mit Chlor:

			W.E.				W.E.
(zu HCl)	1 G.Th.	Wasserstoff	23783;	1 Aeq.	H = 1	G.Th.	23783
(„ KCl)	1 „	Kalium	2655;	1 „	K = 39,2	„	104076
(„ ZnCl)	1 „	Zink	1529;	1 „	Zn = 32,6	„	49844
(„ CuCl)	1 „	Kupfer	961;	1 „	Cu = 31,7	„	30464
(„ Fe_2Cl_3)	1 „	Eisen	1745;	1 „	Fe = 28	„	48861
(„ $SnCl_2$)	1 „	Zinn	1079;	1 „	Sn = 58	„	62582
(„ $AsCl_3$)	1 „	Arsen	994;	1 „	As = 75	„	74550
(„ $SbCl_3$)	1 „	Antimon	707;	1 „	Sb = 120,3	„	85053

Sucht man hier wiederum auf, wieviel Wärme von dem Wasserstoff und den genannten Metallen bei der Ueberführung von 1 G.Th. Chlor in chemische Verbindung entwickelt wird, so findet man für die Verbindung

mit Wasserstoff . .	670 W.E.	mit Eisen	917 W.E.
„ Kalium	2932 „	„ Zinn	881 „
„ Zink	1404 „	„ Arsen	700 „
„ Kupfer	858 „	„ Antimon . . .	799 „

also innerhalb sehr weiter Grenzen verschiedene Wärmewirkungen.

Stellt man aus der vorletzten Tabelle und der S. 779 f. für die bei der Verbindung von Wasserstoff und Metallen mit Sauerstoff statthabenden Wärmewirkungen gegebenen Uebersicht die Wärmemengen zusammen, welche äquivalente Mengen Sauerstoff und Chlor bei Verbindung mit verschiedenen Substanzen entwickeln, so findet man:

Es geben	mit 1 G.Th. Wasserstoff	32,6 G.Th. Zink	31,7 G.Th. Kupfer	29 G.Th. Zinn *)
8 G.Th. Sauerstoff	34462 W.E.	42413 W.E.	19147 W.E.	33843 W.E.
35,5 „ Chlor	23783 „	49844 „	30464 „	31291 „

Es ergeben sich hier die Wärmemengen, welche bei dem Zutreten äquivalenter Mengen Sauerstoff und Chlor zu demselben Körper frei werden, und die Differenzen zwischen denselben im Allgemeinen ungleich, und einfachere Beziehungen finden zwischen diesen Wärmemengen, soweit sich dieselben bei directen Verbindungen ermitteln liessen, nicht statt. Es steht noch dahin, ob es gegründet ist, dass, wenn man die Verbindungen stets als in Lösung befindlich betrachtet, solche einfache Beziehungen existiren; z. B. dass bei der Ueberführung löslicher Oxyde in Chloride immer für dieselbe Menge des in Verbindung eintretenden Chlors dieselbe Wärmewirkung stattfinde, welches auch das

*) Zu Zinnoxyd und Zinnchlorid.

vorhandene Metall sei, und Entsprechendes bei der Ueberführung löslicher Brom- und Jodmetalle in Chloride statthabe, oder dass bei der Ersetzung eines Metalls *A* durch ein anderes *B* in löslichen Verbindundungen immer dieselbe Wärmewirkung eintrete, in Verbindung mit welchem Elemente auch *A* durch *B* ersetzt werde. Eine Anzahl experimentaler Bestimmungen, welche indess nur indirecte und ziemlich unsichere sein konnten, scheint dafür zu sprechen.

Auch die Erkenntniss der Regelmässigkeiten, welche bezüglich der Wärmewirkungen bei der Verbindung zusammengesetzter Körper statthaben, ist sehr erschwert durch den Umstand, dass ausser der durch den chemischen Vorgang selbst bedingten Wärmewirkung auch noch Binden oder Freiwerden von Wärme durch den Uebergang eines Aggregatzustandes in einen anderen mit ins Spiel kommt. So ist die bei dem Uebergang des Kalks in Kalkhydrat entwickelte Wärmemenge (für 1 G.Th. Kalk 144 W.E.) nicht unmittelbar vergleichbar der für den Uebergang von Baryt (für 1 G.Th. desselben 191 W.E.) in Hydrat gefundenen, da in dem ersteren Falle das Wasser in eine starre Verbindung übergeht und seine latente Schmelzwärme dabei frei wird, während in dem letzteren Falle die Wärmewirkung für die Hydratbildung und gleichzeitige Lösung des Hydrats in Wasser bestimmt wurde. — Aehnliche Schwierigkeiten bietet die Bestimmung und Vergleichung der Wärmemengen, die bei der Vereinigung von Säuren und Basen frei werden, und wo bald lösliche (im flüssigen Zustand angewendete) Bestandtheile eine unlösliche (starre) Verbindung bilden, bald ein unlöslicher Bestandtheil in eine lösliche Verbindung eingeht. In der folgenden Tabelle sind die Wärmemengen angegeben, welche man für die Vereinigung der Aequivalentgewichte verschiedener Basen mit Säuren zu neutralen Salzen gefunden hat, und zwar zu löslichen Salzen, bei Gegenwart von viel Wasser.

Es entwickeln unter diesen Umständen (die Zahlenwerthe sind auch hier wieder nur als ungefähre zu nehmen):

	mit			
	Schwefelsäure.	Salpetersäure.	Salzsäure.	Essigsäure.
47,2 G.Th. Kali	16083 W. E.	15510 W. E.	15656 W.E.	13973 W.E.
31 „ Natron	15810 „	15283 „	15128 „	13600 „
26 „ Ammoniumoxyd*)	14690 „	13676 „	13536 „	12649 „
76,5 „ Baryt		15360 „	15306 „	13262 „
28 „ Kalk		16943 „	16982 „	14675 „
20 „ Magnesia	14440 „	12840 „	13220 „	12270 „
35,6 „ Manganoxydul .	12075 „	10850 „	11235 „	9982 „
40,6 „ Zinkoxyd	10455 „	8323 „	8307 „	7720 „
64 „ Cadmiumoxyd .	10240 „	8116 „	8109 „	7546 „
39,7 „ Kupferoxyd . . .	7720 „	6400 „	6416 „	5264 „
37,6 „ Nickeloxydul . . .	11932 „	10450 „	10412 „	9245 „
37,5 „ Kobaltoxydul . .	11780 „	9956 „	10374 „	9272 „
111,7 „ Bleioxyd		9240 „		7168 „
116,1 „ Silberoxyd . . .		6206 „		?

Hiernach entwickeln äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Säuren keineswegs (wie früher behauptet worden war) mit derselben Basis gleichviel Wärme. Im Allgemeinen wird bei der Lösung eines Oxydes in wässeriger Schwefelsäure etwas mehr Wärme entwickelt, als bei der Lösung in Salpetersäure oder Salzsäure. Die durch die letzteren Säuren (und auch durch Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure) mit einem Oxyd entwickelten Wärmemengen sind unter sich nahezu gleich. Die durch Essigsäure entwickelte Wärmemenge ist kleiner. (Nahezu dieselbe Wärmemenge, wie durch Essigsäure, wird auch durch Ameisensäure, Valeriansäure oder Oxalsäure entwickelt.)

Bildet sich ein unlösliches Salz, so ist die entwickelte Wärmemenge grösser, als sie sein würde, wenn das Salz löslich wäre. Mit Salpetersäure und mit Salzsäure entwickelt bei der Bildung löslicher Salze dieselbe Basis nahezu dieselbe Wärmemenge; aber dieselbe Gewichtsmenge Silberoxyd entwickelt bei der Einwirkung von Salzsäure, wo sich unlösliches Chlorsilber bildet, eine viel grössere Wärmemenge als bei der Einwirkung von Salpetersäure, wo sich ein lösliches Salz bildet und in dem vorhandenen Wasser gelöst bleibt (116,1 G.Th. Silberoxyd ent-

*) $NH_4O = NH_3 + HO$, die in den Ammoniaksalzen an der Stelle von KO in den Kalisalzen oder von NaO in den Natronsalzen enthaltene Atomgruppe.

wickeln bei Einwirkung von wässeriger Salpetersäure nur 6206 W.E., bei Einwirkung von Salzsäure aber 22968 W.E.).

Bei der Bildung von Salzen, die gelöst bleiben, geben äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Basen auch verschiedene Wärmewirkungen, die Alkalien z. B. mehr Wärme als die Oxyde schwerer Metalle. Eine Base, welche mit Einer Säure mehr Wärme entwickelt als eine andere Base, zeigt dies, im Allgemeinen, auch mit einer anderen Säure. (Die entsprechenden Glieder je zweier Horizontalreihen der vorhergehenden Tabelle geben sich ziemlich nahe kommende Differenzen; ebenso wie die entsprechenden Glieder je zweier Verticalreihen.) Die äquivalenten Mengen zweier Oxyde, welche mit derselben Menge Einer Säure nahezu dieselben Wärmemengen entwickeln, thun dieses annähernd auch mit derselben Menge einer anderen Säure; stets aber vorausgesetzt, dass die sich bildenden Salze gelöst bleiben. Die Bildung eines unlöslichen Salzes ist auch hier wieder von vermehrter Wärmeentwickelung begleitet; 39,7 G.Th. Kupferoxyd und 116,1 G.Th. Silberoxyd entwickeln z. B. bei der Einwirkung wässeriger Salpetersäure nahezu gleiche Wärmemengen, aber bei der Einwirkung wässeriger Salzsäure entwickeln 39,7 G.Th. Kupferoxyd unter Bildung von löslichem Kupferchlorid 6416 W.E., während 116,1 G.Th. Silberoxyd unter Bildung von unlöslichem Chlorsilber 22968 W.E. geben.

Wirken auf neutrale Salze weitere Mengen Säure ein, so zeigt sich, wenn sich ein saures Salz bildet, Wärmeentwickelung als Folge dieser Verbindung. Aber wenn die Einwirkung bei Gegenwart einer sehr grossen Menge Wasser stattfindet, kann durch die letztere die Bildung des sauren Salzes verhindert werden. Bei Zusatz von 2 Aeq. Schwefelsäure in stark verdünnter wässeriger Lösung (so dass nicht schon durch weitere Verdünnung mit Wasser Wärme frei wird) zu 1 Aeq. Kali, gleichfalls in viel Wasser gelöst, wird nicht mehr Wärme frei, als der Bildung des neutralen Salzes entspricht; in der verdünnten wässerigen Lösung ist nämlich neben neutralem schwefelsaurem Kali wässerige Schwefelsäure enthalten, während in der hinreichend concentrirten Flüssigkeit zweifach-schwefelsaures Kali neben Wasser enthalten sein kann.

Auch bei der Mischung zweier Körper nach veränderlichen Verhältnissen findet Wärmewirkung statt. Bei der Mischung von Säuren mit Wasser wird z. B. Wärme frei; namentlich ist die Wärmeentwickelung, welche bei der Mischung des s. g. Schwefelsäurehydrats, SO_3, HO, mit Wasser statthat, vielfach untersucht worden. Von den in dieser Beziehung gefundenen Resultaten mögen folgende hier Platz finden; es werden frei bei der Mischung von 1 G.Th. SO_3, HO

mit dem ersten $^1/_4$ Aeq. Wasser*)	18,8	W.E.
„ „ zweiten $^1/_4$ „ „	17,2	„
mit dem ersten $^1/_2$ Aeq. Wasser	36,7	W.E.
„ „ zweiten $^1/_2$ „ „	28,3	„
mit 1 Aeq. Wasser	64,7	W.E.
„ 2 „ „	94,6	„
„ 3 „ „	111,9	„
„ 4 „ „	122,2	„
„ 5 „ „	130,7	„
„ 6 „ „	136,2	„
„ 7 „ „	141,8	„
„ 8 „ „	145,1	„
„ 9 „ „	148,5	„
„ 10 „ „	148,4	„
„ 20 „ „	148,6	„

Diese Zahlen zeigen, dass bei wiederholtem Zusatz gleicher Mengen Wasser zu Schwefelsäurehydrat die ersten Portionen desselben grössere Mengen Wärme entbinden, als die späteren. Ueber eine gewisse Grenze hinaus ändert die Vergrösserung der zugesetzten Menge Wasser Nichts mehr an der entwickelten Wärmemenge; die bei Mischung von 1 Aeq. SO_3,HO mit 9 Aeq. Wasser entwickelte Wärmemenge ist nicht merklich kleiner als die bei Mischung mit grösseren Mengen Wasser frei werdende. Die Wärmewirkung ist, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, im Ganzen genommen dieselbe, man mag eine gewisse Menge Wasser auf eine Quantität Schwefelsäure auf einmal oder in allmälig zugesetzten Portionen einwirken lassen; aber im ersteren Falle ist die Wärmewirkung intensiver, während im letzteren in den Zwischenräumen zwischen den aufeinander folgenden Zusätzen die bereits entwickelte Wärme mindestens theilweise sich (an die Umgebung des die Mischung enthaltenden Gefässes) weiter verbreiten kann. Je mehr Wärme durch die Schwefelsäure bei vorgängigem Zusatz von etwas Wasser schon entwickelt wurde, um so weniger Wärme wird bei noch weiterem Zusatz von Wasser frei.

Beträchtliche Wärmeentwickelungen finden statt, wenn ein Gas mit starker Affinität und in grosser Menge durch Wasser absorbirt wird; es macht sich dann sowohl die bei der Bildung der Verbindung (wenn auch nur einer nach veränderlichen Verhältnissen) statthabende Wärmewirkung geltend, als auch die Wärme, die, um den Gaszustand behaupten zu lassen, bis dahin latent war und bei der Bildung einer Flüssigkeit frei wird. Es entwickelt z. B. bei der Absorption durch Wasser:

*) Die Aequivalentgewichte von SO_3,HO und HO verhalten sich wie 49 zu 9; für 1 G.Th. SO_3,HO ist somit 0,1837 G.Th. die 1 Aeq. Wasser ausdrückende Menge.

1	G. Th.	Chlorwasserstoff	450 W.E.
1	„	Bromwasserstoff	236 „
1	„	Jodwasserstoff	148 „
1	„	schweflige Säure	120 „
1	„	Ammoniak	514 „

Diese Wärmewirkungen sind ohne Zweifel auch etwas verschieden, je nachdem die Absorption in nur wenig Wasser statthat (so dass eine concentrirte Flüssigkeit entsteht, welche bei weiterer Verdünnung mit Wasser noch Wärme frei werden lassen kann) oder in einer grossen Menge Wasser.

Bei der Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen findet in der überwiegend grossen Mehrzahl der Fälle Temperaturerhöhung statt. Bei der Vereinigung eines starren Körpers mit einer Flüssigkeit zu einer starren Verbindung nach festem Verhältniss wird die Wärmewirkung noch durch das Freiwerden der bis dahin latenten Flüssigkeitswärme gesteigert; so z. B. bei der Vereinigung wasserfreier Oxyde oder Salze mit Wasser zu starren Hydraten. Bei der Vereinigung eines starren Körpers mit einem anderen starren Körper oder einer Flüssigkeit zu einer flüssigen Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen tritt in den meisten Fällen Temperaturerniedrigung ein, und daran hat ohne Zweifel das Latentwerden von Wärme bei dem Uebergang des starren Aggregatzustandes in den flüssigen Antheil; Temperaturerniedrigung zeigt sich z. B. fast stets bei der Auflösung der Hydrate von Salzen oder solcher Salze, die (bei der Versuchstemperatur) keine Hydrate bilden, in Wasser oder in wässerigen Säuren, oder bei dem Zusammenbringen von Weingeist und Schnee, u. a. — Werden bei der Vereinigung eines starren und eines flüssigen Körpers flüssige Verbindungen nach festen und nach veränderlichen Verhältnissen gleichzeitig gebildet, so zeigen sich beiderlei Wärmewirkungen (die Temperaturerhöhung durch Bildung einer Verbindung nach festem Verhältniss und die Temperaturerniedrigung durch Lösung der letzteren in dem Ueberschuss des flüssigen Körpers nach veränderlichem Verhältniss) zusammen, compensiren sich theilweise, und nur ihre Differenz wird bemerkbar. So verbindet sich das wasserfreie Kali mit Wasser unter Feuererscheinung, und das einfach-gewässerte Kali, KO, HO, bringt noch bei dem Lösen in Wasser beträchtliche Erwärmung hervor; aber die Verbindung des Kalis mit möglichst viel Wasser nach festem Verhältniss, KO, 5HO, löst sich in Wasser unter starker Erkaltung. Wasserfreies Chlorcalcium verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung zu $CaCl + 6HO$, letztere Verbindung löst sich in Wasser unter Erkaltung. Wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd erhitzt sich stark bei dem Vereinigen mit Wasser zu der Verbindung $CuO, SO_3 + 5HO$, aber bei dem Lösen der letzteren, des krystallisirten Kupfervitriols, in mehr Wasser tritt Temperaturerniedrigung ein. Löst man wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd in viel

Wasser, so wird Wärme frei, aber weniger, als wenn auf das wasserfreie Salz die gerade zur Bildung von $CuO, SO_3 + 5HO$ nöthige Menge Wasser einwirkt; nämlich um so viel weniger, als bei der Auflösung der letzteren wasserhaltigen Verbindung in dem überschüssigen Wasser gebunden wird.

Bei der Vereinigung der concentrirten Schwefelsäure mit Schnee zu verdünnter Schwefelsäure kann, je nach dem Mengenverhältniss, starke Erhitzung oder starke Abkühlung eintreten; bei der Einwirkung von 4 G.Th. Säure auf 1 G.Th. Schnee überwiegt die durch die Vereinigung entwickelte Wärme die bei dem Schmelzen des Schnees latent werdende, und es tritt starke Erhitzung ein, während bei der Einwirkung von 1 G.Th. Säure auf 4 G.Th. Schnee die bei dem Schmelzen des letzteren latent werdende Wärme überwiegt und starke Erkaltung eintritt.

Bei der Lösung der Hydrate von Salzen oder solcher Salze, welche keine Hydrate bilden, in Wasser beruht indessen keineswegs die ganze Wärmewirkung (Abkühlung) auf dem Latentwerden von Wärme in Folge des Uebergangs des Salzes aus dem starren in den flüssigen Zustand. Es geht dies schon daraus hervor, dass die bei der Lösung eines Salzes in Wasser gebunden werdende Wärmemenge im Allgemeinen verschieden ist von der latenten Schmelzwärme des Salzes. Bei dem Schmelzen von 1 G.Th. salpetersaurem Kali für sich werden 49 W.E. latent, aber bei dem Lösen derselben Menge dieses Salzes in dem 20fachen Gewicht Wasser von 20° C. werden 81 W.E. gebunden; die latente Schmelzwärme von 1 G.Th. krystallisirtem Chlorcalcium ($CaCl + 6HO$) ist = 41 W.E., aber die Wärmebindung bei dem Lösen in 12 G.Th. Wasser von 8° C. nur = 19 W.E.

Die Wärmemenge, welche bei solchen Lösungen gebunden wird, ist auch verschieden je nach der Temperatur des angewendeten Wassers; sie ist um so kleiner, je wärmer das Wasser ist. Es beträgt diese Wärmemenge bei dem Lösen von 1 G.Th. salpetersaurem Kali

in 10 G.Th. Wasser von	5,5° C.	80,2 W.E.
„ 10 „ „ „	23,8° „	76,7 „
„ 20 „ „ „	5,7° „	86,4 „
„ 20 „ „ „	19,7° „	80,5 „

1 G.Th. Chlornatrium lässt bei der Lösung in der 7,28fachen Menge Wasser von 0,2° C. 18,7 W.E., von 10,3° C. 14,9 W.E., von 17,1° C. 13,5 W.E. gebunden werden; bei dem Lösen von Chlornatrium in der 7,28fachen Menge Wasser von 70° C. tritt gar keine Temperaturerniedrigung ein.

Ferner ist die Menge der bei Salzlösungen gebunden werdenden Wärme (mindestens innerhalb gewisser Grenzen) verschieden je nach der Menge des Lösungsmittels; sie ist meistens grösser, wenn diese grösser ist. Bei der Lösung von 1 G.Th. salpetersaurem Kali in 10 G.Th. Wasser von 5,5° C. werden 80,2, bei der Lösung in 20 G.Th.

Wasser von nahezu derselben Temperatur (5,7° C.) werden 86,4 W.E. gebunden; bei der Lösung von 1 G.Th. salpetersaurem Natron in 5 G.Th. Wasser von 22,7° C. 47,1 W.E., bei der Lösung in 20 G.Th. Wasser von derselben Temperatur 55,7 W.E.; bei der Lösung von 1 G.Th. Chlornatrium in 7,28 G.Th. Wasser von 13,8° C. 14,2 W.E., bei der Lösung in 14,77 Wasser von derselben Temperatur 18,8 W.E. Bei der Lösung von krystallisirtem Chlorcalcium in Wasser tritt hingegen eine um so stärkere Abkühlung ein, je weniger Wasser zur Lösung angewendet wird; nur bei Anwendung von Wassermengen, die mindestens das 12fache von dem Gewichte des Chlorcalciums betragen, zeigt sich die Wärmemenge, die gebunden wird, constant und unabhängig von der Wassermenge. — Im Zusammenhange damit, dass bei der Lösung vieler Salze in mehr Wasser mehr Wärme gebunden wird, als bei der Lösung in wenig Wasser, steht es auch, dass bei dem Verdünnen einer concentrirten Lösung dieser Salze mit Wasser nochmals Wärmebindung, Abkühlung, eintritt.

Bei der Lösung eines Salzes in Wasser wird also die eintretende Wärmewirkung (wieviel Wärme gebunden wird) durch sehr mannigfache Umstände: die chemische Anziehung des Lösungsmittels zum Salz, den Uebergang des letzteren aus dem starren in den flüssigen Zustand, die Menge des Lösungsmittels und die Versuchstemperatur, bedingt; die hierbei eintretenden Wärmewirkungen sind nicht constante, sondern wechseln namentlich nach den beiden letzteren Umständen. Es erscheint deshalb nicht angemessen, weitere einzelne Zahlenresultate bezüglich der Wärmewirkungen bei Lösungen hier mitzutheilen, als die in dem Vorhergehenden beispielsweise angegebenen.

So wenig sich die Wärmewirkungen in Fällen, wo einer der zu chemischer Action kommenden Körper eine Aenderung des Aggregatzustandes erleidet, nur von dieser aus erklären lassen, so wenig kann man die bei Mischung von zwei Flüssigkeiten frei werdende Wärme lediglich von der bei der Mischung eintretenden Verdichtung (vgl. S. 758) ableiten. Wenn auch in vielen Fällen (z. B. bei den Mischungen von Säuren und Wasser) gleichzeitig Verdichtung und Freiwerden von Wärme sich zeigen, so findet dies doch in anderen Fällen keineswegs statt; bei dem weiteren Verdünnen vieler concentrirter Salzlösungen beobachtet man gleichzeitig Verdichtung und Temperaturerniedrigung.

Bei der Zersetzung von Verbindungen wird ebensoviel Wärme gebunden, als bei der Bildung der Verbindungen frei wurde. Wo z. B. 1 Aeq. Wasser zerlegt wird, wird soviel Wärme gebunden, als bei der Bildung von 1 Aeq. Wasser frei wird. Bei einer chemischen Zersetzung, welche unter gleichzeitiger Bildung anderer Verbindungen statt hat, ist die wahrnehmbare Wärmewirkung die aus den gleichzeitig vor sich gehenden Zersetzungs- und Verbindungserscheinungen resultirende.

Die Wärmewirkung, welche z. B. bei dem Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure erfolgt — wo Wasser unter Wasserstoffentwickelung durch das Zink zersetzt wird, der Sauerstoff des Wassers sich mit dem Zink zu Zinkoxyd und dieses sich mit Schwefelsäure vereinigt — muss gleich sein der bei der Verbindung von Zn mit O und der bei der Verbindung von ZnO mit SO_3 bei Gegenwart von viel Wasser entwickelten Wärme, *minus* der bei der Bildung von HO aus H und O entwickelten Wärme. Es ist aber

die Wärmewirkung bei der Oxydation von Zn = 32,6 G.Th. Zink durch O = 8 G.Th. Sauerstoff (vergl. S. 780) . .	42413 W.E.
die Wärmewirkung bei der Verbindung von ZnO = 40,6 G.Th. Zinkoxyd mit Schwefelsäure bei Gegenwart von viel Wasser (vergl. S. 789)	10455 „
	52868 W.E.
die Wärmewirkung bei der Verbindung von H = 1 G.Th. Wasserstoff mit O = 8 G.Th. Sauerstoff (vergl. S. 779) . .	34462 „
die Wärmewirkung bei dem ganzen obigen Vorgang	18406 W.E.

und mit dieser Berechnung stimmt befriedigend genau das Resultat des directen Versuchs, welches für die Wärmeentwickelung bei dem Auflösen von 32,6 G.Th. Zink in verdünnter Schwefelsäure 18514 W.E. ergab.

Wenn Metalloxyde durch Wasserstoff reducirt werden, wird nicht die ganze Menge Wärme frei, welche der Vereinigung des von dem Metall wegtretenden Sauerstoffs mit Wasserstoff entspricht, sondern so viel weniger, als bei der Verbindung dieser Menge Sauerstoff mit dem Metall frei geworden war; diese letztere Wärmemenge wird bei der Zersetzung des Oxyds wieder gebunden. Die Differenz der Wärmewirkungen, welche dieselbe Menge Sauerstoff bei Verbindung mit dem Wasserstoff und mit dem Metall hervorbringt, bedingt den wahrnehmbaren Wärmeeffect bei der Reduction des Oxyds durch Wasserstoff. 1 G.Th. Sauerstoff entwickelt z. B. (vergl. S. 781) bei der Verbindung mit Eisen 4134 W.E., bei der Verbindung mit Wasserstoff nur sehr wenig mehr, nämlich 4308 W.E.; die Differenz beider Zahlen ist nur klein, und dem entsprechend geht die Reduction des Eisenoxydoxyduls Fe_3O_4 wie die des Eisenoxyds Fe_2O_3 durch Wasserstoffgas ohne auffallende Wärmewirkung vor sich. Die bei der Verbindung von 1 G.Th. Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser freiwerdende Wärmemenge (4308 W.E.) ist hingegen viel grösser, als die bei der Verbindung von 1 G.Th. Sauerstoff mit Kupfer zu Kupferoxyd freiwerdende (2393 W.E.) und umgekehrt bei der Zersetzung des Kupferoxyds gebunden werdende; die Differenz dieser beiden Wärme-

mengen zeigt schon ein beträchtliches Freiwerden von Wärme bei der Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoff an, welches sich auch in dem lebhaften Erglühen, das hierbei stattfindet, kund giebt.

Bei der Zersetzung anderer Verbindungen zeigt sich ganz Entsprechendes; wo eine Verbindung zersetzt wird, wird die Wärme gebunden, welche bei Bildung derselben Verbindung frei wurde.

Bei der gegenseitigen Zersetzung zweier Salze nach doppelter Wahlverwandtschaft tritt keine Wärmewirkung ein (oder richtiger: compensiren sich die den stattfindenden Zersetzungen und Verbindungen entsprechenden Wärmewirkungen), wenn Alles gelöst bleibt. Scheidet sich aber dabei ein Salz im starren Zustande aus, so tritt eine Temperaturerhöhung ein, die im Allgemeinen bei solchen Salzen, welche sich mit Krystallwasser verbunden ausscheiden, bedeutender ist, als bei solchen, die sich wasserfrei niederschlagen.

Wird Alkohol mit Wasser oder der wässerigen Lösung eines Salzes, das auch in Alkohol löslich ist, gemischt, so tritt nur schwache Erwärmung ein, aber beträchtliche, wenn auf Zusatz des Alkohols sich ein Salz (z. B. schwefelsaures Kupferoxyd) aus seiner wässerigen Lösung im starren Zustande abscheidet.

Bei der Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen hat in der Regel Wärmeentwickelung statt; und vereinigt sich ein Bestandtheil einer Verbindung mit einem anderen Körper, so wird weniger Wärme frei, als wenn jener Bestandtheil im freien Zustand mit dem letzteren Körper zusammengebracht und die Verbindung eingeleitet worden wäre. So entwickelt z. B., wie aus dem oben (S. 795) Besprochenen hervorgeht, der auf Kosten des im Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs verbrennende Wasserstoff nicht so viel Wärme, wie in freiem Sauerstoffgas verbrennender, sondern um so viel weniger, als die Verbindungswärme des verzehrten Sauerstoffs mit Kupfer beträgt. Doch giebt es auch einige merkwürdige Fälle, wo bei der Vereinigung eines Körpers mit einem bereits in Verbindung gebrachten mehr Wärme entwickelt wird, als bei Vereinigung mit demselben, aber vorher in Freiheit gesetzten Körper. 1 G.Th. Kohlenstoff entwickelt z. B., wenn es in Stickoxydulgas verbrennt, etwa 11000 W.E., während dieselbe Menge Kohlenstoff bei dem Verbrennen im freien Sauerstoffgas nur 8080 W.E. entwickelt. Es würde hieraus folgen, dass bei der Zersetzung des Stickoxyduls Wärme frei wird (was auch durch directe Versuche bestätigt zu sein scheint), und dass umgekehrt bei der Bildung des Stickoxyduls Wärme gebunden wird. Auf was diese Anomalie, die sich auch bei einigen Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff wiederfindet, beruht — ob z. B. der Sauerstoff in diesen Verbindungen in einer anderen Modification als der gewöhnlichen, und zwar in einer, die mehr Wärme gebunden enthielte, anzunehmen sei — ist noch nicht ermittelt; ungewiss ist auch noch, ob bei dem explosionsartig eintretenden Zerfallen einiger wenig beständigen Verbindungen

in ihre Bestandtheile an der Explosion ein Freiwerden von Wärme bei der Zersetzung Antheil hat.

Man hat versucht, die bei Verbindungen statthabenden Wärmewirkungen als ein Maass der Affinität zu betrachten. In vielen Fällen zeigt allerdings ein Körper zu derjenigen unter mehreren mit ihm verbindbaren Substanzen die grösste Affinität, durch deren Verbindung mit ihm auch die grösste Wärmemenge entwickelt wird. Es sind indessen die Beziehungen zwischen den Affinitätsgrössen und den Wärmewirkungen für die verschiedenen Körper — namentlich was die Schwankungen betrifft, die z. B. für die Affinitätsgrösse bei verschiedenen Temperaturen stattfinden — noch nicht so sicher dargelegt, dass jetzt schon hier näher darauf einzugehen wäre.

Ueber die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen.

Die Chemie kann mit grosser Sicherheit angeben, aus welchen unzerlegbaren Substanzen und nach welchem Mengenverhältniss derselben eine Verbindung zusammengesetzt ist. Aber grosse Unsicherheit herrscht in Beziehung darauf, welche näheren Bestandtheile man in den verschiedenen chemischen Verbindungen annehmen soll.

Die Betrachtung der chemischen Verbindungen, die Classification und Benennung derselben kann sich nicht lediglich darauf gründen, aus welchen Elementen und nach welchem Verhältniss eine Verbindung zusammengesetzt ist. Die in chemischer Beziehung ebenso wichtige Eigenschaft einer Verbindung, welches nämlich ihr Verhalten zu anderen Substanzen ist, führt stets wieder darauf hin, in den meisten Verbindungen nähere Bestandtheile anzunehmen, zu welchen die Elemente gruppirt seien. Die Existenz der isomeren Verbindungen — von Körpern, welche aus den nämlichen Elementen in demselben Verhältniss zusammengesetzt sind und doch bei Einwirkung anderer Substanzen ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen (vergl. S. 699 ff.) — zwingt, nicht allein die elementare Zusammensetzung der Verbindungen zu betrachten, sondern nähere Bestandtheile in ihnen anzunehmen, welche eigentlich das chemische Verhalten bedingen. Mit der Annahme der atomistischen Theorie in der Chemie, mit dem Gebrauche der chemischen Formeln, welche die Ansichten über die Gruppirung der elementaren Atome zu näheren Bestandtheilen einer Verbindung klarer darzulegen gestatten, war noch mehr Anlass für die Chemiker gegeben, sich mit Betrachtungen über diesen Gegenstand, über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen zu beschäftigen.

Es ist gewiss, dass in den meisten chemischen Verbindungen nicht alle elementaren Atome sich mit gleich grosser Kraft anziehen; die Existenz der isomeren Verbindungen, an welche eben schon erinnert wurde, legt hierfür das bestimmteste Zeugniss ab. Darin, die Atomgruppen zu ermitteln, welche innerhalb einer Verbindung durch vorzugs-

weise grosse Anziehung zusammengehalten werden, besteht, was wir die Erforschung der rationellen Constitution der Verbindung nennen. Als Anhaltspunkte für diese Forschungen benutzt man die Beobachtungen, aus welchen Substanzen eine Verbindung sich bildet, zu welchen Atomgruppen sie bei Zersetzungen zerfällt, mit welchen anderen Substanzen, über deren rationelle Constitution man bereits zu bestimmteren Resultaten gekommen ist, sie Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten zeigt.

Aber diese Anhaltspunkte genügen nicht, die Frage über die rationelle Constitution mit Sicherheit beantworten zu lassen. Die Bildung einer Verbindung durch unmittelbare Vereinigung zweier Substanzen zeigt z. B. noch nicht an, dass die letzteren auch die näheren Bestandtheile der ersteren sind. Wenn aus Manganhyperoxyd und schwefliger Säure sich unterschwefelsaures Manganoxydul bildet ($MnO_2 + 2SO_2 = MnO, S_2O_5$), so hat man deswegen doch nicht in dieser Verbindung jene Substanzen als nähere Bestandtheile anzunehmen. Wenn schweflige Säure und Bleihyperoxyd zu schwefelsaurem Bleioxyd zusammentreten ($PbO_2 + SO_2 = PbO, SO_3$), so rechtfertigt dieses noch nicht, in dieser Verbindung jene Substanzen als nähere Bestandtheile anzunehmen. Das chemische Verhalten dieser Verbindungen, die Zersetzungen, welche sie durch die Einwirkung anderer Körper erleiden, sprechen gegen solche Annahmen; dem chemischen Verhalten und nicht den eben angeführten Bildungsweisen dieser Verbindungen trägt man Rechnung, wenn man gewöhnlich in dem unterschwefelsauren Manganoxydul oder dem schwefelsauren Bleioxyd die durch diese Benennungen angedeuteten näheren Bestandtheile voraussetzt. — Aber auch die Zersetzungserscheinungen geben nur unsicher und oft widersprechend Antwort auf die Frage, welche Bestandtheile man als nähere in einer Verbindung anzunehmen habe. Während die Bildungsweise und viele Zersetzungen das oxalsaure Silberoxyd dieser Benennung gemäss als AgO, C_2O_3 betrachten lassen, gab die Zerlegung dieser Verbindung zu Silber und Kohlensäure bei dem Erhitzen einzelnen Chemikern Anlass, sie als $Ag, 2CO_2$ anzusehen. Bei mehreren Zersetzungen der Essigsäure, in deren Atom wir 4 At. Kohlenstoff annehmen, bleibt aller Kohlenstoff zusammen und geht in Eins der entstehenden Zersetzungsproducte über; bei der Zersetzung durch Hitze in Gegenwart starker Basen wird aber $^1/_4$ des Kohlenstoffgehaltes der Essigsäure zu Kohlensäure und $^3/_4$ bleiben in dem sich bildenden Aceton zusammen; bei der Elektrolyse der Essigsäure scheidet sich die Hälfte ihres Kohlenstoffgehaltes als Methyl, die andere Hälfte aber in der Form von Kohlensäure ab. Solche sich widersprechende Resultate machen es schwierig, zu entscheiden, ob in der Essigsäure alle Kohlenstoffatome in einem einzigen näheren Bestandtheil enthalten seien, oder, wenn in mehreren, nach welchem Verhältniss sie in diesen vertheilt seien.

Wenn es gewiss ist, dass mindestens in den meisten chemischen Verbindungen die elementaren Atome zu näheren Bestandtheilen grup-

pirt sind, und dass die in einem solchen näheren Bestandtheile enthaltenen Atome durch grössere Anziehung zusammengehalten werden, als die zwischen ihnen und den Atomen eines anderen näheren Bestandtheils wirkende ist, — so ist es auch ebenso gewiss, dass sich die verschiedenen Anziehungen, welche innerhalb einer chemischen Verbindung wirksam sind, durch Untersuchungen, welche nur das chemische Verhalten der Verbindung zum Gegenstand haben, niemals ungestört erforschen lassen werden. Bei jeder chemischen Zersetzung machen sich die innerhalb der bisher bestehenden Verbindung wirksamen Anziehungen und die zwischen den Atomen dieser Verbindung und denen der einwirkenden Substanz zugleich geltend; die Zersetzungsresultate beruhen nicht allein auf den Anziehungen innerhalb der Verbindung, welche zersetzt wird, sondern auch auf den von aussen einwirkenden Anziehungen, und je nachdem diese bei Anwendung verschiedener zersetzender Substanzen verschieden sind, können andere Zersetzungsproducte auftreten, und in den Zersetzungsproducten die elementaren Atome der zersetzten Verbindung anders gruppirt sein, als es innerhalb der Verbindung, so lange diese bestand, der Fall war. Auch ohne die Einwirkung einer wägbaren Substanz können, z. B. unter dem Einflusse erhöhter Temperatur oder von Elektricität, die Anziehungen innerhalb einer Verbindung durchaus andere werden, als sie in der Verbindung bei dem Bestehen derselben sind; die Zersetzung kann mehr als eine blosse Spaltung der näheren Bestandtheile sein, sie kann auf der Bildung von Substanzen beruhen, welche als solche nicht in der Verbindung enthalten waren, und in einem solchen Falle lehren die Zersetzungsproducte Nichts darüber, in welcher Weise die elementaren Atome in der Verbindung, während des Bestehens derselben, zu näheren Bestandtheilen gruppirt waren.

So ist das, was sich über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen sagen lässt, nicht etwas mit Bestimmtheit Beweisbares, sondern es besteht in Hypothesen, deren Werth sich danach abmisst, in wiefern sie zweckentsprechend sind. Die Annahmen für die rationelle Constitution der Verbindungen sollen das chemische Verhalten derselben möglichst einfach repräsentiren; für Verbindungen von ähnlichem chemischem Verhalten soll sich dieses in der Annahme ähnlicher rationeller Constitution für sie ausdrücken; die Bildungs- und Zersetzungserscheinungen sollen sich aus den Annahmen für die rationelle Constitution ungezwungen erklären lassen. Aber diese Erscheinungen leiten nicht alle zu derselben Annahme für die rationelle Constitution einer Verbindung. Je nachdem man die eine oder die andere Bildungs- oder Zersetzungserscheinung als vorzugsweise wichtig betrachtet, kommt man zu einem anderen Resultate in Beziehung darauf, welche Atomgruppen man als nähere Bestandtheile einer Verbindung betrachten soll. Je nachdem man unter den chemischen Eigenschaften der einen oder der anderen grössere Bedeutsamkeit beilegt, kann man unter mehreren Verbindungen eine bald mit der einen, bald mit der anderen chemisch ähnlicher finden.

und zu verschiedenen Ansichten darüber gelangen, welchen unter mehreren Verbindungen ähnliche rationelle Constitution beizulegen sei. Je nachdem für eine Verbindung neue Bildungs- oder Zersetzungserscheinungen nachgewiesen werden, je nachdem man neue Beziehungen zwischen ihr und anderen Substanzen auffindet, können die Ansichten über die rationelle Constitution derselben Verbindung andere werden. Wenn auch einige, in der Wahl von Annahmen näherer Bestandtheile etwas beschränkende Grundsätze öfters aufgestellt wurden: dass z. B. die Annahme solcher Substanzen als näherer Bestandtheile eine wahrscheinlichere sei, die wirklich darstellbar sind, die Annahme hypothetischer (nicht darstellbarer) Bestandtheile aber weniger wahrscheinlich; dass solche nähere Bestandtheile mit grösserer Wahrscheinlichkeit anzunehmen seien, in welche sich eine Verbindung nicht nur zerlegen lässt, sondern aus welchen sie auch wieder dargestellt werden kann, u. a. — so reicht dies doch nicht hin, eine gewisse Willkür in den Ansichten über die rationelle Constitution auszuschliessen, und die stricte Anwendung jener Grundsätze kam ausserdem oft in Conflict mit dem ebenso bestimmt aufgestellten Principe, chemisch ähnlichen Verbindungen sei ähnliche rationelle Constitution beizulegen. So ist das Forschen nach der rationellen Constitution der chemischen Verbindungen zu wenig mehr gekommen, als zu Hypothesen, unter welchen sich oft widersprechende finden, deren jede doch Gründe für sich geltend machen kann. So unentbehrlich die rationellen Formeln sind, um uns das Verständniss des chemischen Verhaltens einer Verbindung zu erläutern, so unsicher sind dieselben in vielen Beziehungen. Sie drücken nicht eine sichere Erkenntniss aus, wie die Atome in den Verbindungen zu näheren Bestandtheilen gruppirt sind, sondern nur Hypothesen, welche das chemische Verhalten für die meisten und wichtigsten unter den beobachteten Fällen veranschaulichen helfen, indem sie die Atomgruppen, welche bei chemischen Vorgängen vorzugsweise häufig unverändert bleiben, als nähere Bestandtheile annehmen, oder indem sie die Aehnlichkeit des Verhaltens mehrerer Verbindungen durch den Ausdruck von Aehnlichkeit in der Art, wie angenommene Bestandtheile zusammengefügt sind, versinnlichen.

Es kann hiernach nicht wundern, dass die Ansichten über die rationelle Constitution vieler Verbindungen häufig gewechselt haben. Eine Ansicht nach der anderen ist aufgestellt worden, und mehrere dieser Ansichten haben grosse Verbreitung gefunden und sich, wenn auch nicht in dem ursprünglichen Umfang, doch theilweise erhalten. Den verschiedenen Ansichten gemäss hat das Princip der chemischen Nomenclatur gewechselt; doch wurden häufig Benennungen beibehalten, welche auf früher aufgestellten und später mindestens theilweise beseitigten Ansichten beruhten. Benennungen, welche früher wirklich eine allgemein angenommene Ansicht über die näheren Bestandtheile von Verbindungen aussprachen, sind später für viele Chemiker zu rein conventionellen Bezeichnungen geworden, deren Bedeutung man nicht wörtlich nehmen

dürfe. Die chemische Nomenclatur zeigt uns jetzt Denkmale der verschiedenen Ansichten, welche hinsichtlich der rationellen Constitution der Verbindungen aufgestellt wurden; auch von bezweifelten oder geradezu verlassenen Ansichten herrührende Benennungen sind vielfach beibehalten worden.

Es ist kaum möglich, auch nur die wichtigsten unter den Ansichten über die Constitution der chemischen Verbindungen erschöpfender darzustellen, ohne auf Einzelnheiten in einer Weise einzugehen, welche die Grenzen dieses Lehrbuches weit überschreiten liesse. Die Ansichten über die rationelle Constitution der meisten Verbindungen werden zweckmässiger in den Lehrbüchern der speciellen Chemie besprochen, wo die Eigenschaften der betreffenden Substanzen abgehandelt werden und die Anhaltspunkte gegeben sind, um beurtheilen zu lassen, was jede der verschiedenen Ansichten für die Erklärung der Entstehung und des chemischen Verhaltens der Verbindungen leistet. Hier kann nur ein Ueberblick gegeben werden über die Ansichten bezüglich der Constitution einiger wenigen Classen von Körpern, sofern diese Ansichten der Art, wie die chemischen Formeln geschrieben werden, und der Nomenclatur vieler Verbindungen zu Grunde liegen.

Drei Anhaltspunkte, wie schon in dem Vorstehenden erinnert wurde, benutzte man hauptsächlich, die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen in bestimmterer Weise zu erfassen: 1) dass die Ansichten über die rationelle Constitution das chemische Verhalten der Körper repräsentiren und dass namentlich ähnlichen chemischen Verbindungen eine ähnliche Constitution beizulegen sei; 2) dass die Annahme hypothetischer näherer Bestandtheile weniger Wahrscheinlichkeit für sich habe, als die von darstellbaren; 3) dass in einer Verbindung solche nähere Bestandtheile mit grösserer Wahrscheinlichkeit anzunehmen seien, welche nicht nur als Zersetzungsproducte auftreten, sondern aus welchen die ursprüngliche Verbindung auch wieder zusammengesetzt werden kann. Die Wichtigkeit, welche man jedem dieser Anhaltspunkte im Vergleich zu den übrigen zu verschiedenen Zeiten beilegte, war eine sehr verschiedene.

Es sind namentlich die Säuren und die Salze, bezüglich deren rationeller Constitution bald dem einen, bald dem anderen dieser Anhaltspunkte die grössere Wichtigkeit beigelegt wurde; die Betrachtung, wie für diese Substanzen die Ansichten über die rationelle Constitution wechselten, lehrt zugleich das Wichtigste von dem kennen, was überhaupt an Theorien über die rationelle Constitution der chemischen Verbindung nacheinander zu allgemeiner Geltung gelangte, und bildet die passendste Einleitung zu einem Ueberblick, welche Anschauungsweisen für die Constitution der organischen Verbindungen aufgestellt wurden; denn auf dem Felde der organischen Chemie sind in der letzten Zeit

vorzugsweise die Vortheile jeder einzelnen Anschauungsweise geltend zu machen versucht worden.

Den Ausgangspunkt für die Ansichten über die Constitution der Salze bilden die Vorstellungen, welche man während der Zeit hatte, wo die Phlogistontheorie die allgemein angenommene war. Damals, etwa bis zum Jahre 1770, betrachtete man den Schwefel als aus Schwefelsäure und Phlogiston, den Phosphor als aus Phosphorsäure und Phlogiston, das Blei als aus Bleikalk (Bleioxyd) und Phlogiston bestehend. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Bleikalk galten nicht nur als unzerlegte, sondern auch als einfachere Körper, als chemische Elemente; ebenso das Kali. So wenig wie jetzt es in Frage steht, dass in dem Schwefelblei Schwefel und Blei, in dem Bleioxyd Blei und Sauerstoff die unmittelbar die Verbindung zusammensetzenden Bestandtheile sind, so wenig zweifelhaft war es damals, dass in dem, was wir jetzt phosphorsaures Bleioxyd nennen, Phosphorsäure und Bleikalk, und dass in dem schwefelsauren Kali Schwefelsäure und Kali die näheren Bestandtheile seien. Diese Ansicht, dass in den Salzen im Allgemeinen eine Säure und eine Basis die näheren Bestandtheile seien, war damals die einzig mögliche und deshalb unbestreitbare; sie hat sich von Generation zu Generation unter den Chemikern vererbt, und noch jetzt, nach gänzlicher Umgestaltung der Grundlagen, auf welchen die Geltung dieser Ansicht ursprünglich beruhte, ist sie in der gewöhnlichen Sprache der Chemie und bei der Darlegung der Grundbegriffe dieser Wissenschaft die maassgebende.

Diese Ansicht entsprach auch in jener früheren Zeit allen Anforderungen, die man bezüglich der chemischen Constitution stellen kann. Sie erklärte das chemische Verhalten der Salze, z. B. bei den wechselseitigen Zersetzungen derselben, vortrefflich; sie legte allen den sich ähnlich verhaltenden Verbindungen, die wir jetzt noch als Salze bezeichnen, eine ähnliche Constitution bei. Sie supponirte keine hypothetischen Bestandtheile, wenn auch früher einzelne der Bestandtheile der Salze nicht im ganz reinen Zustande, sondern nur in wässeriger Lösung darstellbar waren (so z. B. früher die Schwefelsäure, wie bis vor wenig Jahren die Salpetersäure). Die angenommenen Bestandtheile waren solche, die man als Zersetzungsproducte, direct für sich oder in Verbindung mit anderen Körpern, aus den Salzen erhalten, und aus welchen man auch die Salze wieder direct oder indirect darstellen konnte. Die Zerlegung des kohlensauren Kalks zu Kalk und Kohlensäure bei dem Erhitzen, die Zerlegung des phosphorsauren Ammoniaks unter denselben Umständen, und die Wiederherstellung der ursprünglichen Salze durch die Vereinigung der durch die Hitze getrennten Bestandtheile sind Beispiele dafür, auf welche thatsächlich erscheinenden Beweise sich jene Ansicht stützen konnte.

Der Beibehaltung dieser Ansicht schien zunächst Nichts im Wege zu stehen, als man (um 1780) die chemische Natur des Sauerstoffs ge-

nauer erforschte und seinen Antheil an vielen der wichtigsten chemischen Vorgänge erkannte. Man beharrte dabei, Säuren und Basen als die näheren Bestandtheile der Salze zu betrachten; nur die Berichtigung verschaffte sich Geltung, dass diese beiden, früher für unzerlegbare Substanzen gehaltenen Bestandtheile sauerstoffhaltig seien. Für viele Säuren wurde ein Gehalt an Sauerstoff nachgewiesen, was auch diesem Körper seine Benennung zu Theil werden liess; und die Erkenntniss, in allen Basen sei Sauerstoff enthalten, fand bald ihre Bestätigung darin, dass bisher unzerlegte Basen, die Alkalien und Erden, wirklich als Oxyde von Metallen nachgewiesen wurden. — Wie bei dem Verbrennungsprocess, schien auch bei der Bildung der wichtigsten zusammengesetzten chemischen Agentien, der Säuren und der Basen, der Sauerstoff die Hauptrolle zu spielen. Gegen das Ende des vorigen und in dem Anfange dieses Jahrhunderts schien der Sauerstoff in der That das wichtigste chemische Element zu sein, und man kann sagen, dass die wissenschaftliche Chemie damals sich fast in einer Monographie des Sauerstoffs concentrirte.

Dass die Salze zwei sauerstoffhaltige Substanzen als nähere Bestandtheile in sich enthalten, schien sich aber noch besonders zu bestätigen, als die stöchiometrischen Gesetze erkannt wurden. Das constante und einfache Verhältniss zwischen den Sauerstoffgehalten der Säure und der Basis eines neutralen Salzes (vergl. S. 629) schien in sehr bestimmter Weise dafür zu sprechen, dass die Annahme dieser Substanzen als näherer Bestandtheile der Salze eine naturgemässe sei. Dass man dasselbe Verhältniss der Sauerstoffgehalte in der Säure und im Wasser bei vielen für sich möglichst entwässerten Säuren, den s. g. Säurehydraten, wiederfand, führte dann dazu, in diesen Hydraten Wasser als die Stelle einer Basis vertretend, als basisches Wasser, anzunehmen.

Auf diese Art bildeten sich folgende Ansichten aus. — Alle Säuren enthalten Sauerstoff; in ihnen ist Sauerstoff als der eine Bestandtheil mit einem elementaren oder einem zusammengesetzten Körper, dem Radical der Säure, als dem anderen Bestandtheil verbunden. Einige Säuren sind im reinen Zustande als wasserfreie Säuren darstellbar (so die Schwefelsäure, SO_3), andere nur in Verbindung mit Wasser oder mit Basen; aber auch auf die Zusammensetzung der letzteren Säuren im wasserfreien Zustande kann man aus der Zusammensetzung ihrer wasserfreien Salze schliessen. Man kannte z. B. nicht die Salpetersäure im wasserfreien Zustande, aber da man in den salpetersauren Salzen neben der Basis Stickstoff und Sauerstoff im Atomgewichtsverhältniss NO_5 hat, wurde letztere Formel als die der wasserfreien Salpetersäure angenommen und die für sich möglichst entwässerte Salpetersäure als NO_5, HO betrachtet, gleichsam als ein Salz, dessen Basis Wasser sei. Ebensolches basisches Wasser — Wasser, das mit Säuren verbunden als Basis functionire und, unter Bildung von eigentlichen Salzen, der Vertretung durch Metalloxyde fähig sei — nahm man z. B. in der für sich möglichst ent-

wässerten Essigsäure $C_4H_4O_4$ an, und betrachtete ihre rationelle Constitution als durch die Formel $C_4H_3O_3$, HO ausgedrückt. — Salze entstehen durch die Vereinigung einer wasserfreien Säure mit einer Basis oder durch Vertretung des basischen Wassers in einem Säurehydrat durch eine Basis. Alle Salze sind binäre Verbindungen und enthalten als nähere Bestandtheile zwei sauerstoffhaltige Körper, die Säure und die Basis. Ein gewisses Verhältniss des Sauerstoffgehaltes der Säure zu dem der Basis, welches für verschiedene Säuren ein verschiedenes sein kann, bedingt, welche Salze als die neutralen oder normalen zu betrachten seien; jenes Verhältniss ist das, bei welchem die Säure und eine in ihrer Art ungefähr gleich starke Base ein wirklich neutral reagirendes Salz bilden. So ist bei den neutralen oder normalen Salzen der Salpetersäure das Verhältniss des Sauerstoffgehaltes der Säure zu dem der Basis wie 5 zu 1, bei denen der Schwefelsäure oder der Essigsäure wie 3 zu 1, bei denen der Kohlensäure wie 2 zu 1, u. s. w. Saure und basische Salze haben qualitativ dieselbe Zusammensetzung wie die neutralen; sie enthalten dieselben näheren Bestandtheile, nur in einem anderen Mengenverhältniss.

Der grosse Vortheil, welchen diese Betrachtungsweise insofern bot, als sie allen Säuren und ebenso allen Salzen dieselbe chemische Constitution beilegte, war indessen theilweise nur äusserlich dadurch erlangt, dass man in einzelnen Fällen Annahmen machte, welche dieser Betrachtungsweise entsprachen, ohne dazu thatsächliche Berechtigung zu haben. Dass die Säuren sauerstoffhaltig sind und die Salze eine sauerstoffhaltige Säure und eine sauerstoffhaltige Basis als nähere Bestandtheile einschliessen, konnte für viele hierhergehörige Substanzen als ein Ausdruck des thatsächlich Gefundenen betrachtet werden; dieselben Sätze glaubte man aber dann für alle Säuren und für alle Salze als bewiesene allgemeine Wahrheiten betrachten und darauf hin Annahmen machen zu dürfen, welche der experimentalen Bestätigung entbehrten. In den s. g. salzsauren, in den flusssauren u. a. Salzen, in welchen ein Sauerstoffgehalt schlechterdings nicht nachweisbar war, nahm man gleichwohl eine sauerstoffhaltige Säure und ein Oxyd als Basis an. Für die salzsauren Verbindungen wollen wir hier anführen, zu welchen Ansichten man hinsichtlich ihrer kam. Die jetzt als Chlormetalle bezeichneten Verbindungen galten als salzsaure Metalloxyde, und die in ihnen enthaltene Salzsäure als die Sauerstoffverbindung eines noch nicht isolirten Radicals, des Muriums. Man glaubte in 1 Aeq. der wasserfrei gedachten Salzsäure 2 Aeq. Sauerstoff annehmen zu müssen; dem Murium legte man das Aequivalentgewicht $Mu = 11{,}5$ bei, der (für sich nicht darstellbaren) hypothetischen wasserfreien Salzsäure die Formel MuO_2, dem salzsauren Gas die Formel MuO_2, HO und eine ähnliche Constitution wie dem Salpetersäurehydrat NO_5, HO oder dem Schwefelsäurehydrat SO_3, HO, den salzsauren Salzen im Allgemeinen die Constitution MeO, MuO_2. Was wir jetzt als Chlorblei $PbCl$ betrachten, galt damals als salzsaures Bleioxyd PbO, MuO_2, dem salpeter-

sauren Bleioxyd PbO, NO_5 vergleichbar; was wir jetzt als basisches Chlorblei mit der Formel $PbCl, 2PbO$ betrachten, galt damals als basisch-salzsaures Bleioxyd $3PbO, MuO_2$, dem basisch-salpetersauren Bleioxyd $3PbO, NO_5$ vergleichbar. Das Wasser, welches bei Einwirkung von Bleioxyd auf salzsaures Gas frei wird, galt für aus der letzteren, als ein Hydrat betrachteten Verbindung ausgeschiedenes ($PbO + MuO_2, HO = PbO, MuO_2 + HO$), ebenso wie das bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Salpetersäurehydrat oder auf Schwefelsäurehydrat freiwerdende Wasser. Das Chlor liess sich als Salzsäurehydrat (salzsaures Gas) *minus* Wasserstoff betrachten ($MuO_2, HO - H = MuO_3$), als eine höhere Oxydationsstufe des Muriums; was wir jetzt Säuren des Chlors nennen, als noch höhere Oxydationsstufen des Muriums.

Unzweifelhaft boten diese Ansichten den Vortheil, für eine grosse Zahl chemisch-ähnlicher Körper wirklich eine ähnliche rationelle Constitution anzunehmen, und für eine grosse Zahl ähnlicher chemischer Vorgänge analoge Erklärungen zu geben. Diesen Vortheil hatten die Chemiker im Auge, welche lange noch an dieser Ansicht festhielten, nachdem bereits die jetzt fast allgemein angenommene Betrachtungsweise aufgestellt war und grossen Beifall gefunden hatte; auf diesen Vortheil legen die wenigen Chemiker der neueren Zeit grosses Gewicht, die sich noch nicht davon lossagen, das s. g. Chlorblei müsse ähnlich constituirt sein wie das salpetersaure Bleioxyd und eine sauerstoffhaltige Säure und ein Oxyd enthalten. — Wenn wir aber für jene Ansichten die vortheilhafte Eigenschaft anerkennen müssen, dass sie Körpern, die sich chemisch ähnlich verhalten, ähnliche Constitution zuschrieben, so ist doch auch zu erinnern, dass sie Körpern von sehr unähnlichem chemischem Verhalten ähnliche Constitution beilegten. Dahin gehört z. B., dass die als erste Oxydationsstufe des Muriums, MuO_2 (im hypothetisch-wasserfreien Zustande), betrachtete Salzsäure eine starke Säure ist, das als zweite Oxydationsstufe, MuO_3, betrachtete Chlor nicht die Eigenschaften einer Säure zeigt, die noch höheren Oxydationsstufen (die jetzt als Säuren des Chlors betrachteten Verbindungen) wiederum saure Eigenschaften besitzen. Aber auch Körpern, die sich in vielen Beziehungen chemisch ähnlich verhalten, konnte nach jenen Ansichten nicht immer ähnliche Constitution beigelegt werden; so z. B. nicht den Verbindungen des Fluors im Vergleich mit jenen des Chlors*).

---

*) In den s. g. salzsauren Metalloxyden (den Chlormetallen) nahm man 3 Aeq. Sauerstoff an, von welchen 1 in der Basis, 2 in der Säure enthalten seien. In den s. g. flusssauren Salzen (den Fluormetallen) kann man so viel Sauerstoff nicht annehmen; mit 1 Aeq. Metall (1 Aeq. = 20 Gewichtstheilen Calcium z. B. im Flussspath) sind darin, wie sich mit Sicherheit ermitteln lässt, nur 19 Gewichtstheile anderer Substanz verbunden, während 3 Aeq. Sauerstoff $3 \cdot 8 = 24$ Gewichtstheilen entsprechen. In den s. g. flusssauren Salzen selbst nur 2 Aeq. Sauerstoff, 1 in der Säure und 1 in der Basis anzunehmen, darf

Es waren indess weniger diese Mängel der früheren Ansichten, welche eine andere Betrachtungsweise zur allgemeiner angenommen werden liessen, als der Umstand, dass die Chemiker später (einzelne seit 1810, fast alle etwa seit 1820) einem anderen Anhaltspunkt, als dem bisher fast ausschliesslich benutzten, überwiegende Wichtigkeit beilegten. Während bis dahin als oberster Grundsatz für die Beurtheilung der rationellen Constitution festgehalten worden war: Verbindungen von ähnlichem chemischem Verhalten sei ähnliche Constitution beizulegen, kommt nun ein anderer der oben (S. 802) angeführten Grundsätze zur vorzugsweisen Geltung: die Annahme hypothetischer näherer Bestandtheile habe weniger Wahrscheinlichkeit für sich, als die von darstellbaren. Die Nichtdarstellbarkeit des Muriums und der wasserfreien Salzsäure $Mu\,O_2$, die Unmöglichkeit, in dem Chlor und in den sogenannten salzsauren Salzen einen Gehalt an Sauerstoff direct nachzuweisen, liessen allmälig der jetzt noch angenommenen Ansicht über die Constitution der Chlormetalle und des salzsauren Gases den Vorzug geben und von der früheren Ansicht abstehen, in jedem Salze müssten zwei sauerstoffhaltige nähere Bestandtheile, in jeder Säure Sauerstoff enthalten sein. Es kam noch hinzu, dass auch andere Säuren (der Cyanwasserstoff z. B.) bekannt wurden, in welchen kein Sauerstoff enthalten ist. Und noch mehrere andere Betrachtungen, auf welche hier nicht näher einzugehen ist, unterstützten die Ansicht, in dem salzsauren Gas, in den bisher als salzsaure Salze bezeichneten Verbindungen, in dem Chlor, und in allen diesen Körpern analogen Substanzen, sei ein Gehalt an Sauerstoff nicht anzunehmen.

Mit der Aufnahme dieser Ansicht (der sogenannten chloristischen Theorie) in der Chemie, mit der Anerkennung von sogenannten salzbildenden Elementen, welche durch ihre Vereinigung mit Metallen unmittelbar Salze hervorbringen, ging die bisherige Uebereinstimmung verloren, wie die rationelle Constitution der Säuren und der Salze aufzufassen sei. Man hatte nun, wie es jetzt noch gewöhnlich geschieht, Sauerstoffsäuren von Wasserstoffsäuren zu unterscheiden, sauerstoffhaltige Salze von sauerstofffreien oder sogenannten Haloidsalzen. Einzelne Salze hatte man als Verbindungen erster Ordnung, aus einem Metall und einem sogenannten salzbildenden Körper bestehend zu betrachten; andere, den vorhergehenden im chemischen Verhalten höchst ähnliche, als Verbindungen zweiter Ordnung, die eine sauerstoffhaltige Säure und eine sauerstoffhaltige Basis als nähere Bestandtheile einschliessen. Die Betrachtungsweise der sauren und der basischen Salze gestaltete sich ebenso widersprechend; während man in den einen, den sauren und den basischen Sauerstoffsalzen, dieselben Bestandtheile annahm, wie in dem

als unwahrscheinliche Vermuthung bezeichnet werden; dem Radicale der hypothetischen sauerstoffhaltigen Flusssäure käme dann das Aequivalentgewicht 3 zu ($19 - 2.8 = 3$), und ein Aequivalentgewicht von so seltener Niedrigkeit ist, wenn auch nicht unmöglich, doch wenig wahrscheinlich.

neutralen Salze, musste man in den sauren und den basischen Haloidsalzen neutrales Haloidsalz als den einen, eine Wasserstoffsäure oder ein Oxyd als den anderen näheren Bestandtheil annehmen (im sauren Fluorkalium z. B. neutrales Fluorkalium und Fluorwasserstoff; im basischen Chlorblei neutrales Chlorblei und Bleioxyd). Diese Widersprüche liessen verschiedene Versuche machen, sie auszugleichen und eine Ansicht über die Constitution der Säuren und der Salze aufzustellen, welche für alle chemisch ähnlichen Körper auch wirklich analoge rationelle Constitution ergebe.

Von solchen Versuchen erwähnen wir hier nur Eines, da auf ihn manchmal noch Bezug genommen wird, und mit ihm die Aufstellung anderer wichtiger Betrachtungen im engsten Zusammenhange steht. Es ist dies die (nach vereinzelten früheren Andeutungen hauptsächlich gegen 1840 in allgemeinerer Weise versuchte) Aufstellung der Ansicht, welche häufig als **Wasserstoffsäurentheorie** oder (weniger passend) **Binartheorie der Säuren und Salze** bezeichnet wurde.

Die Analogie, welche unläugbar zwischen den sogenannten Säurehydraten und den Wasserstoffsäuren, zwischen den sauerstoffhaltigen Salzen und den Haloidsalzen besteht, hatte früher die letzteren als den ersteren ähnlich constituirt betrachten lassen. Man versuchte, nachdem die Existenz der Wasserstoffsäuren und der Haloidsalze allgemein angenommen war, umgekehrt nun die Hydrate der Sauerstoffsäuren als den Wasserstoffsäuren, die sauerstoffhaltigen Salze als den Haloidsalzen analog constituirt zu betrachten. Wie in dem Chlorwasserstoff $Cl H$, dem Cyanwasserstoff $(C_2 N) H$ Wasserstoff den einen näheren Bestandtheil ausmache, so auch in dem sogenannten Schwefelsäurehydrat, welches nicht als $S O_3, H O$, sondern als $(S O_4) H$ zu betrachten sei, so auch in dem sogenannten Salpetersäurehydrat, welches nicht als $N O_5, H O$, sondern als $(N O_6) H$ zu betrachten sei, u. s. w. Wie das Chlorblei als $Pb Cl$, so sei das sogenannte schwefelsaure Bleioxyd als $Pb (SO_4)$, das salpetersaure Bleioxyd als $Pb (N O_6)$, das essigsaure Silberoxyd als $Ag (C_4 H_3 O_4)$ zu betrachten. Wie das Zink aus Salzsäure Wasserstoff entwickele, indem es an die Stelle des Wasserstoffs in dem Chlorwasserstoff trete ($Zn + Cl H = Zn Cl + H$), so sei auch die Wasserstoffentwickelung bei Einwirkung des Zinks auf wässerige Schwefelsäure aufzufassen *), wo gleichfalls das Zink einfach an die Stelle des Wasserstoffs in dem gewöhnlich als Schwefelsäurehydrat bezeichneten, richtiger als eine Wasserstoffsäure $(S O_4) H$ aufzufassenden Körper trete ($Zn + (S O_4) H = Zn (SO_4) + H$). Es gebe nur Wasserstoffsäuren, solche mit unzer-

*) Es wurde mit Recht als ein Vorzug der neueren Betrachtungsweise hervorgehoben, dass sie diesen Vorgang nach den gewöhnlichen Verwandtschaftsgesetzen erklären kann und nicht, wie die ältere Betrachtungsweise, eine eigenthümliche und unbegreifliche Art der Verwandtschaftsäusserung, die sogenannte prädisponirende Verwandtschaft (vergl. S. 593), zur Erklärung annehmen muss.

legbarem Radical (dem in ihnen mit dem Wasserstoff vereinigten Körper) und solche mit zusammengesetztem Radical, das (wie in dem Cyanwasserstoff $(C_2N)H$) sauerstofffrei oder (wie in dem sogenannten Schwefelsäurehydrat $(SO_4)H$ oder dem sogenannten Salpetersäurehydrat $(NO_6)H$ oder dem sogenannten Essigsäurehydrat $(C_4H_3O_4)H$) sauerstoffhaltig sein könne. Säuren waren nach dieser Betrachtungsweise Verbindungen mit einem Gehalt an basischem Wasserstoff, d. h. an solchem, welcher der Vertretung durch Metalle fähig ist. Wasserfreie Sauerstoffsäuren in dem bisherigen Sinne des Worts wurden von dieser Betrachtungsweise nicht anerkannt, sofern die sogenannten wasserfreien Säuren, die wasserfreie Schwefelsäure SO_3 z. B., oder die wasserfreie Kohlensäure CO_2, für sich nicht sauer reagiren, sondern nur bei Mitwirkung von Wasser, wo aber eine Zerlegung des letzteren und die Bildung einer Wasserstoffsäure $(SO_3 + HO = (SO_4)H)$ anzunehmen sei.

Diese Betrachtungsweise bot allerdings den Vortheil, wieder für viele analoge Verbindungen ähnliche rationelle Constitution anzunehmen. Die Hypothese, dass die Atomgruppe (SO_4) sich wie ein sogenanntes salzbildendes Element, dem Chlor oder Cyan ähnlich, verhalte, giebt z. B. folgenden analogen Verbindungen, denen nach der gewöhnlichen Schreibweise sehr verschiedene Formeln beigelegt werden, ganz analoge Formeln; es wäre zu betrachten:

SO_3, HO	als	$(SO_4)H$,	analog mit	ClH
Hg_2O, SO_3	„	$Hg_2(SO_4)$	„ „	Hg_2Cl
FeO, SO_3	„	$Fe(SO_4)$	„ „	$FeCl$
$Fe_2O_3, 3SO_3$	„	$Fe_2(SO_4)_3$	„ „	Fe_2Cl_3

Ebenso wird die übersichtliche Betrachtung elektrolytischer Vorgänge in einfachster Weise erleichtert, wenn man sich in sogenannten Säurehydraten und Sauerstoffsalzen eine sauerstoffhaltige Atomgruppe, in dem Schwefelsäurehydrat und den schwefelsauren Salzen z. B. SO_4, als den einen näheren (elektro-negativen) Bestandtheil denkt (vergl. S. 549).

Der allgemeineren Annahme dieser Betrachtungsweise, welche unter den S. 802 angeführten Grundsätzen dem ersten zu entsprechen suchte, stand indessen im Wege, dass sie dem zweiten nicht entsprach; dass nämlich nach ihr eine Menge von Atomgruppen, welche sich den sogenannten salzbildenden Elementen ähnlich verhalten sollen, anzunehmen waren, ohne dass diese Atomgruppen für sich darstellbar sind. In den schwefelsauren Salzen war eine solche Atomgruppe SO_4, in den salpetersauren Salzen die Atomgruppe NO_6, in den kohlensauren Salzen die Atomgruppe CO_3 u. s. w. als näherer Bestandtheil vorauszusetzen, ohne dass solche Verbindungen als wirklich existirend durch die Darstellung derselben im freien Zustand nachzuweisen gewesen wären *). —

*) Man hat früher bei der Bekämpfung dieser Betrachtungsweise Gewicht darauf gelegt, dass überhaupt solche sauerstoffhaltige Atomgruppen, wie sie hiernach

Schwierig durchführbar erschien die neue Betrachtungsweise auch, sofern für einzelne Salze weder die Atomgruppe, die in ihnen mit Metall verbunden anzunehmen wäre, noch die Wasserstoffverbindung derselben (die eigentliche Säure) für sich bekannt ist; so wäre z. B. in den kohlensauren Salzen ein näherer Bestandtheil (CO_3) anzunehmen, für welchen man auch nicht die Wasserstoffverbindung (CO_3) H (nach der gewöhnlichen Betrachtungsweise ein Kohlensäurehydrat, CO_2, HO) kennt; so in den chromsauren Salzen ein Radical ($Cr O_4$), für welches gleichfalls die Wasserstoffverbindung ($Cr O_4$) H (nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise ein Chromsäurehydrat, $Cr O_3$, HO) nicht sicher bekannt ist.

Die Betrachtungsweise, welche alle Säuren als Wasserstoffsäuren und alle neutralen Salze als Verbindungen von Metallen mit salzbildenden Körpern auffassen wollte, schien ausserdem ihrem Zweck, chemisch ähnlichen Körpern analoge Constitution beizulegen, nicht allgemein entsprechen zu können. Wenn es ihr auch für einzelne Substanzen gelang, und z. B. für Chlorkalium und das so ähnliche salpetersaure Kali die Formeln K Cl und K (NO_6) die Aehnlichkeit wirklich durch Annahme analoger Constitution besser repräsentiren, als die Formeln K Cl und KO, NO_5, so liegt doch nicht für alle unter sich ähnlichen Verbindungen der Vortheil so auf der Seite jener neu vorgeschlagenen Betrachtungsweise. Die andere Ansicht, nach welcher Salze mit sauerstoffhaltiger Säure und sauerstoffhaltiger Base als näheren Bestandtheilen existiren, schliesst solche Salze durch eine Reihe von Uebergängen in befriedigender Weise an die Verbindungen zweier Oxyde an, in welchen diese letzteren als nähere Bestandtheile angenommen werden müssen (sie vergleicht z. B. nacheinander KO, NO_5; KO, $As O_5$; KO, $As O_3$; KO, $Al_2 O_3$); sie giebt einen einfacheren Ueberblick über viele saure und basische Salze in ihren Beziehungen unter sich und zu den neutralen Salzen (für die chromsauren Salze z. B. *), für die verschiedenen Salze der Kiesel-

als mit Metallen zu Salzen vereinigt anzunehmen wären, nicht für sich darstellbar seien. Später erst erkannte man, dass in der That eine sauerstoffhaltige Atomgruppe, die sogenannte Untersalpetersäure, NO_4, sich in vielen Beziehungen den sogenannten salzbildenden Elementen äusserst ähnlich verhält, z. B. wie das Chlor oder Brom sich gegen sehr viele organische Verbindungen verhält und in diesen Wasserstoff substituiren kann. In der Untersalpetersäure scheint eine sauerstoffhaltige Verbindung, welche sich wie ein salzbildendes Element verhält, allerdings für sich darstellbar zu sein. Es wäre die Untersalpetersäure das in den sogenannten salpetrigsauren Salzen mit Metall Verbundene, und für diese Salze dürfte die Ansicht, sie seien den Haloidsalzen analog constituirt und nicht (wenn R ein Metall bedeutet) als RO, NO_3, sondern als R (NO_4) zu betrachten, in der That grosse Wahrscheinlichkeit und bevorstehende Anerkennung für sich haben.

*) Für das s. g. neutrale und das saure chromsaure Kali scheinen z. B. die Formeln KO, CrO_3 und KO, 2 CrO_3 die gegenseitigen Beziehungen gut auszudrücken, besser als die diesen Verbindungen nach der Binartheorie zukommenden Formeln K (CrO_4) und K ($Cr O_4$) + $Cr O_3$. Denn wenn man dem schwefelsauren Kali die Formel K (SO_4) beilegte, käme dem isomorphen chromsauren Kali die Formel K (CrO_4)

säure u. a.), über viele sauerstoffhaltige Salze und entsprechende Verbindungen, welche Schwefel an der Stelle von Sauerstoff in den ersteren enthalten, u. s. w. — Jede dieser beiden Betrachtungsweisen bewährte für einzelne Fälle sich als entsprechender, und da die später vorgeschlagene sogenannte Wasserstoffsäuren- oder Binartheorie die bereits eingebürgerte, Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren und Sauerstoff- und Haloidsalze unterscheidende Lehre nicht in allen Fällen mit Vortheil ersetzen konnte, so behielt man die letztere bei, und jetzt noch erkennen, wenigstens in der Art, wie sie die chemischen Formeln schreiben, die meisten Chemiker zwei Arten von Säuren an: Sauerstoffsäuren, welche geradezu durch Vereinigung mit Oxyden Salze bilden, und Wasserstoffsäuren, welche durch Aufnahme eines Metalls an der Stelle von Wasserstoff (oder durch Vereinigung mit Oxyden unter Ausscheidung von Wasser) Salze bilden, — und zwei Arten von Salzen: Salze, welche eine sauerstoffhaltige Säure und eine sauerstoffhaltige Basis als nähere Bestandtheile enthalten, und Salze, welche ein Metall als den einen näheren Bestandtheil neben einem (chemisch unzerlegbaren oder zusammengesetzten) salzbildenden Körper als dem anderen näheren Bestandtheil enthalten.

Mit der in dem Vorhergehenden besprochenen Ansicht, alle wahren Säuren seien Wasserstoffsäuren und ihr Uebergang in Salze beruhe auf der Vertretung von Wasserstoff durch Metall, stand eine andere Betrachtungsweise in Zusammenhang, deren wesentlicher Inhalt indessen auch unabhängig von jener Ansicht eine feste Stelle in dem Gebiet der theoretischen Chemie in Anspruch nehmen konnte. Es war dies die Lehre von den mehrbasischen Säuren.

In früherer Zeit war stets anerkannt worden, jedes als neutral oder normal zu betrachtende Salz enthalte auf 1 Atom oder Aequivalent Säure 1 Atom oder Aequivalent Basis RO. Für die Säuren und die Basen waren die Begriffe Atomgewicht und Aequivalentgewicht gleichbedeutend.

Es waren indessen seit 1828 verschiedene Thatsachen festgestellt worden, welche zunächst für die Phosphorsäure zu einer Beschränkung dieser Ansicht hinführten. Man erkannte, dass unter der bisherigen allgemeinen Benennung „Phosphorsäure" verschieden reagirende Substanzen zusammengefasst worden waren. Man lernte die jetzt als gewöhnliche Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure bezeichneten Substanzen voneinander zu unterscheiden. Die Reactionen dieser drei Substanzen (wir erinnern hier nur daran, dass die wässerige Lösung der gewöhnlichen Phosphorsäure und die der Pyrophosphorsäure Eiweisslösung nicht fällt, die Lösung der Metaphosphorsäure aber Eiweiss-

zu und dann dem sauren Salz die Formel $K(CrO_4) + CrO_3$, für welche letztere sich allerdings anführen liesse, dass Verbindungen von wasserfreier Chromsäure und Haloidsalzen nachgewiesener Maassen existiren, wie denn z. B. eine Verbindung $KCl + 2CrO_3$ bekannt ist.

lösung stark fällt; dass die Lösung eines gewöhnlich-phosphorsauren Alkalis mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, die Lösung eines pyrophosphorsauren Alkalis aber mit demselben Reagens einen weissen Niederschlag giebt) sind so verschieden, wie es sonst nur bei ganz verschiedenen Säuren der Fall ist, obgleich nach der Sauerstoffsäurentheorie in den Salzen dieser drei Substanzen dieselbe wasserfreie Phosphorsäure PO_5 anzunehmen war. Die Reactionen der Salze dieser Substanzen sind verschieden, wie die von Salzen ganz verschiedener Säuren, nicht etwa wie die eines basischen, des neutralen und eines sauren Salzes derselben Säure. Eine Lösung des gewöhnlichen (officinellen) phosphorsauren Natrons giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung $3\,AgO, PO_5$, nach vorhergegangenem Glühen aber einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung $2\,AgO, PO_5$, obgleich in dem ungeglühten und in dem geglühten phosphorsauren Natron das Verhältniss der Basis zur Säure (2 Atome NaO auf 1 Atom PO_5) ganz dasselbe ist. Man erkannte 1833, dass diese Verschiedenheiten auch der Phosphorsäure im nicht an salzbildungsfähige Basen gebundenen Zustand, in wässeriger Lösung, zukommen können, und dass dann, welche Reactionen die Phosphorsäure zeigt, abhängt von der Menge des mit ihr nach festem Verhältniss verbundenen Wassers; dass z. B. das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure auf 1 Atom PO_5 3 Atome HO, das Hydrat der Pyrophosphorsäure auf 1 Atom PO_5 2 Atome HO, das Hydrat der Metaphosphorsäure auf 1 Atom PO_5 1 Atom HO nach festem Verhältniss gebunden enthält; ferner, dass dieses inniger gebundene Wasser, welches ohne Aenderung der Reactionen nicht ausgetrieben werden kann und dessen Menge (wieviel Atome von ihm mit 1 Atom PO_5 fester verbunden sind) somit die Reactionen der Phosphorsäure im freien Zustande bedingt, ohne Aenderung der Reactionen durch eigentliche Basen (Alkalien, Erden oder Oxyde schwerer Metalle) ersetzt werden kann. Man erkannte, dass, wenn man das inniger gebundene Wasser selbst als die Rolle einer Basis spielend betrachtet, die Zahl der mit 1 Atom PO_5 zu fester chemischer Verbindung vereinigten Atome Basis es ist, welche bedingt, ob die Phosphorsäure als gewöhnliche oder als Pyrophosphorsäure oder als Metaphosphorsäure vorhanden ist. Bezeichnet man als Hydrat jeder dieser Säuren die innige Verbindung derselben mit soviel (dem Minimum an) Wasser, dass die charakteristischen Reactionen jeder Säure eben noch vorhanden sind, so hat man für die Hydrate und die Salze der drei Säuren folgendes Schema, in welchem RO eine eigentliche Basis bedeutet:

	Gewöhnliche Phosphorsäure	Pyrophosphorsäure.	Metaphosphorsäure.
Hydrat . . .	$PO_5, (3\,HO)$	$PO_5, (2\,HO)$	$PO_5, (HO)$
Salze	$PO_5, (RO, 2\,HO)$ $PO_5, (2\,RO, HO)$, $PO_5, (3\,RO)$	$PO_5, (RO, HO)$ $PO_5, (2\,RO)$	$PO_5, (RO)$

Das Eingeklammerte bedeute immer das mit PO_5 inniger Vereinigte, die Basis im weiteren Sinne des Worts, welche durch eigentliche Basis (RO) und durch Wasser (HO) repräsentirt sein kann. So lange gewöhnliche Phosphorsäure als solche, mit den sie auszeichnenden Reactionen, existirt, sind mit 1 Atom PO_5 3 Atome Basis innig verbunden; so lange Pyrophosphorsäure als solche, mit den für sie charakteristischen Reactionen, existirt, sind mit 1 Atom PO_5 2 Atome Basis innig verbunden; so lange Metaphosphorsäure als solche, mit den ihr eigenthümlichen Reactionen, existirt, ist mit 1 Atom PO_5 nur 1 Atom Basis in inniger Verbindung. Es ist hier von besonderer Wichtigkeit, zu beachten, dass es nicht darauf ankommt, wieviel Basis mit PO_5 überhaupt zusammen, z. B. in Lösung ist, sondern darauf, wieviel Basis sich mit PO_5 in inniger Verbindung nach festem Verhältniss befindet; man muss berücksichtigen, dass ein und derselbe Körper in einer Flüssigkeit theilweise mit einem anderen Körper zu einer Verbindung nach festem Verhältniss, theilweise mit dieser Verbindung nach veränderlichem Verhältniss verbunden sein kann. Eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Salz PO_5, (2 RO) in beliebig viel Wasser reagirt ganz anders, enthält ein anderes Salz, als eine Lösung des gewöhnlich-phosphorsauren Natrons PO_5, (2 RO, HO); eine wässerige Lösung des metaphosphorsauren Salzes PO_5, (RO) reagirt ganz anders, als eine Lösung des pyrophosphorsauren Salzes PO_5, (RO, HO), und von beiden verschieden verhält sich, weil ein anderes Salz enthaltend, eine Lösung von gewöhnlich-phosphorsaurem Natron PO_5, (RO, 2 HO). Ein metaphosphorsaures Salz PO_5, (RO) geht, mit weniger oder mehr von einer eigentlichen Basis RO (ätzendem Alkali z. B.) versetzt, keineswegs sofort in pyrophosphorsaures Salz PO_5, (2 RO) oder gewöhnlich-phosphorsaures Salz PO_5, (3 RO) über, so wenig wie pyrophosphorsaures Salz PO_5 (2 RO) durch Zusatz von Basis RO sofort zu gewöhnlich-phosphorsaurem Salz PO_5, (3 RO) wird; ob phosphorsaures Salz im Allgemeinen die Phosphorsäure als gewöhnliche oder als Pyrophosphorsäure oder als Metaphosphorsäure enthält, wird nicht dadurch bedingt, wieviel Basis mit 1 Atom PO_5 überhaupt zusammen (in Lösung z. B.) ist, sondern dadurch, wieviel Basis damit nach bestimmtem Verhältniss innig verbunden ist. Durch Erhitzen oder Eindampfen eines metaphosphorsauren Salzes PO_5, (RO) oder eines pyrophosphorsauren Salzes PO_5, (2 RO) mit hinlänglich viel Basis kann allerdings eine neue Menge derselben in innige Verbindung gebracht und gewöhnlich-phosphorsaures Salz PO_5, (3 RO) gebildet werden.

Nach dieser Erkenntniss ergab es sich von selbst, dass man die gewöhnliche Phosphorsäure als dreibasische, die Pyrophosphorsäure als zweibasische, die Metaphosphorsäure als einbasische Phosphorsäure bezeichnete.

Nach der Sauerstoffsäurentheorie war somit die Existenz von drei Phosphorsäuren anzunehmen, welche alle dieselbe Zusammensetzung

PO_5 bei sehr verschiedenen Eigenschaften haben, sofern sie nicht nur verschiedene Reactionen zeigen, sondern sich auch nach verschiedenen Verhältnissen mit Basen zu normalen Salzen verbinden. In der gewöhnlichen Phosphorsäure war das erste Beispiel gegeben, dass eine Säure existiren kann, von welcher 1 Atomgewicht nicht mit 1, sondern mit 3 Aeq. Basis normale Salze bildet; ebenso an der Pyrophosphorsäure das erste Beispiel einer zweibasischen Säure. Bei der gewöhnlichen Phosphorsäure und bei der Pyrophosphorsäure ist das Atomgewicht verschieden von dem Aequivalentgewicht; 1 Atomgewicht gewöhnliche Phosphorsäure PO_5 braucht zur Bildung ihrer normalen Salze 3 Aequivalente Basis, 1 Atomgewicht Pyrophosphorsäure braucht zur Bildung ihrer normalen Salze 2 Aeq. Basis, während 1 Atomgewicht Salpetersäure oder 1 Atomgewicht Essigsäure u. a. für die Bildung ihrer normalen Salze nur 1 Aeq. Basis nöthig hat. Setzt man bei Salpetersäure oder Essigsäure Atomgewicht und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend, so ist 1 Atomgewicht gewöhnliche Phosphorsäure mit 3, 1 Atomgewicht Pyrophosphorsäure mit 2 Atomgewichten oder Aequivalenten Salpetersäure oder Essigsäure äquivalent. — Bei Beibehaltung der Sauerstoffsäurentheorie ist bis jetzt noch kein Ausweg bekannt geworden, wie man für diese Phosphorsäuren die Begriffe Atomgewicht und Aequivalentgewicht wieder identisch machen könne. Es ist z. B. nicht thunlich, einen ähnlichen Weg zu verfolgen, wie der ist, welcher für die Identificirung dieser Begriffe bei verschiedenen salzbildungsfähigen Oxyden desselben Metalls als ein möglicher versucht wurde (vgl. S. 684 f.). Wegen des Sauerstoffgehalts der Säure (O_5) lässt sich die Formel der gewöhnlich-phosphorsauren Salze PO_5, (3 RO) nicht drittheilen, die Formel der pyrophosphorsauren Salze PO_5, (2 RO) nicht halbiren; es ist damit der Weg abgeschnitten, um etwa die Atomgewichte des in diesen Salzen enthaltenen Phosphors verschieden unter sich und anders, als das Atomgewicht des in den metaphosphorsauren Salzen PO_5, (RO) und anderen Phosphorverbindungen enthaltenen Phosphors, anzunehmen und den verschiedenen Phosphorsäuren verschiedene Formeln beizulegen. Die Formeln der gewöhnlich-phosphorsauren und der pyrophosphorsauren Salze lassen sich unmöglich so schreiben, dass in ihnen auf 1 Aeq. Basis eine als 1 Atom Phosphorsäure zu betrachtende Menge dieser Säure enthalten wäre. Diese Säuren lassen sich mit anderen Worten in keiner Weise als einbasische Säuren, von welchen 1 Atomgewicht oder Aequivalent mit 1 Atomgewicht oder Aequivalent Basis normale Salze bildet, betrachten; es bleibt ausserdem unerklärt, weshalb diese Säuren unter sich und von der Metaphosphorsäure verschieden sind.

Nach der Wasserstoffsäurentheorie, welcher zufolge jede Säure (das sogenannte Hydrat) eine Wasserstoffverbindung ist und der Uebergang der Säure in Salz auf dem Eintreten von Metall an die Stelle von Wasserstoff beruht, erschien hingegen eine Deutung dieser Thatsachen als möglich. Nach dieser Theorie können, so gut als Säuren existiren,

welche in 1 Atom 1 Aequivalent durch Metalle vertretbaren (basischen) Wasserstoffs enthalten, auch Säuren existiren, in deren Atom 2 oder mehr Aequivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs enthalten sind; letztere Säuren wären dann mehrbasische Säuren. Die verschiedenen Phosphorsäuren und ihre Salze hätte man dieser Betrachtungsweise gemäss aufzufassen (wenn R ein Metall bedeutet):

	Freie Säuren (s. g. Hydrate)	Salze		
Gewöhnliche Phosphorsäure	$(PO_8)\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$	$(PO_8)\left\{\begin{matrix}H\\H\\R\end{matrix}\right.$	$(PO_8)\left\{\begin{matrix}H\\R\\R\end{matrix}\right.$	$(PO_8)\left\{\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\right.$
Pyrophosphorsäure	$(PO_7)\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$		$(PO_7)\left\{\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\right.$	$(PO_7)\left\{\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right.$
Metaphosphorsäure	$(PO_6)\,H$		$(PO_6)\,R$	

Die verschiedenen Reactionen dieser Säuren wären erklärt, da in ihnen verschiedene salzbildende Atomgruppen als nähere Bestandtheile (in der gewöhnlichen Phosphorsäure PO_8, in der Pyrophosphorsäure PO_7, in der Metaphosphorsäure PO_6) anzunehmen wären. Die verschiedene Zusammensetzung der Salze wäre erklärt, da in den freien Säuren ungleiche Mengen basischen Wasserstoffs (in der gewöhnlichen Phosphorsäure 3, in der Pyrophosphorsäure 2, in der Metaphosphorsäure 1 Aeq.) enthalten wären. Der Uebergang einer Säure in die andere erschien erklärbar; wenn z. B. das gewöhnliche phosphorsaure Natron $(PO_8)\left\{\begin{matrix}H\\Na\\Na\end{matrix}\right.$ geglüht wird, tritt eine Zersetzung ein, 1 Aeq. Sauerstoff aus der salzbildenden Atomgruppe entweicht mit dem noch vorhandenen Aequivalent basischen Wasserstoffs als Wasser und es entsteht das pyrophosphorsaure Salz $(PO_7)\left\{\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right.$, welches eine nach der Zusammensetzung wie nach den Reactionen ganz verschiedene salzbildende Atomgruppe als näheren Bestandtheil enthält.

So bildete sich 1838 und in den folgenden Jahren die Ansicht aus: Säuren können existiren, die im freien Zustande (wenn es sauerstoffhaltige Säuren sind, nach der Sprache der Sauerstoffsäurentheorie als Hydrate) mehr als 1 Aeq. durch Metalle vertretbaren oder basischen Wasserstoffs neben einem salzbildenden (einfachen oder zusammengesetzten) Körper als dem anderen näheren Bestandtheil enthalten; solche Säuren sind mehrbasische Säuren.

Wesentlich wurde diese Ansicht und die Anerkennung mehrbasischer Säuren überhaupt unterstützt dadurch, dass Einzelnes, was bei den Phosphorsäuren zur Erkenntniss der Existenz mehrbasischer Säuren hinleitete, auch bei organischen Säuren wiedergefunden wurde. Für

die möglichst getrocknete Mekonsäure, deren Zusammensetzung wie die ihrer Silbersalze S. 652 f. besprochen wurde, ergab sich als empirische Formel $C_{14} H_4 O_{14}$, und für das weisse Silbersalz $C_{14} H_2 Ag_2 O_{14}$, für das gelbe $C_{14} H Ag_3 O_{14}$; ein an Silber (auf dieselbe Menge Kohlenstoff in der Säure bezogen) reicheres Silbersalz lässt sich nicht darstellen. Will man nach der Sauerstoffsäurentheorie die möglichst getrocknete Säure als ein Hydrat betrachten, dessen Wassergehalt durch Metalloxyd ersetzbar ist, so muss man die Formel desselben $C_{14} HO_{11}, 3 HO$ schreiben, die Formeln der Silbersalze $C_{14} HO_{11}$, HO, 2 AgO und $C_{14} HO_{11}$, 3 AgO; man muss in dem möglichst getrockneten Säurehydrat 3 Aeq. durch Oxyd vertretbares (basisches) Wasser annehmen. Es gelingt auch hier nicht, in wahrscheinlicher Weise Formeln aufzustellen, nach welchen für die Mekonsäure Atomgewicht und Aequivalentgewicht gleichbedeutend wären, oder nach welchen in den normalen Salzen auf 1 Atom oder Aequivalent Säure (diese hypothetisch-wasserfrei genommen) 1 Atom oder Aequivalent Basis käme. Wollte man das weisse Silbersalz als das normale betrachten, so liesse sich die empirische Formel $C_{14} H_2 Ag_2 O_{14}$ allerdings auch halb so gross, $= C_7 H Ag O_7$, schreiben und nach der Sauerstoffsäurentheorie sich daraus die rationelle Formel $C_7 HO_6, AgO$ construiren, und der für sich möglichst getrockneten freien Säure käme dann consequent die Formel $C_7 HO_6$, HO zu; aber für das gelbe Silbersalz liesse sich nun keine Formel aufstellen, da man die für es gefundene empirische Formel $C_{14} H Ag_3 O_{14}$, in welcher 1 H und 3 Ag vorkommen, nicht halbiren kann. Die Mekonsäure musste man als dreibasische Säure betrachten; nach der Sauerstoffsäurentheorie musste man in ihr im freien (sogenannten Hydrat-) Zustande 3 Aeq. basisches Wasser anerkennen; nach der Wasserstoffsäurentheorie nahm man, als Erklärung oder Umschreibung der Thatsache dass sie dreibasisch ist, in ihr in diesem Zustande 3 Aequivalente basischen Wasserstoffs an neben einer salzbildenden Atomgruppe, die in ihr als näherer Bestandtheil enthalten sei:

Freie Mekonsäure (s. g. Hydrat)	Weisses Silbersalz	Gelbes Silbersalz
$(C_{14} HO_{14}) \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right.$	$(C_{14} HO_{14}) \left\{ \begin{matrix} H \\ Ag \\ Ag \end{matrix} \right.$	$(C_{14} HO_{14}) \left\{ \begin{matrix} Ag \\ Ag \\ Ag \end{matrix} \right.$

Die Existenz eines Silbersalzes von der Zusammensetzung $(C_{14} HO_{14}) \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ Ag \end{matrix} \right.$ kann nicht zweifelhaft sein; dasselbe wurde zwar noch nicht dargestellt, aber entsprechend zusammengesetzte Salze mit einem anderen Metall sind bekannt, welche z. B. Kalium oder Natrium oder Calcium an der Stelle des Silbers in der zuletzt geschriebenen Formel enthalten.

Die Citronensäure hat für sich möglichst getrocknet eine der For-

mel $C_6 H_4 O_7$ oder $C_{12} H_8 O_{14}$ entsprechende Zusammensetzung. Fällt man überschüssiges einfach-essigsaures Bleioxyd durch Citronensäure mit gewissen Vorsichtsmaassregeln, dass der Niederschlag kein essigsaures Bleioxyd zurückhält, so hat dieser lufttrocken eine Zusammensetzung, die man durch die empirischen Formeln $C_4 H_2 Pb O_5$ oder $C_{12} H_6 Pb_3 O_{15}$ ausdrücken kann. Man nahm früher die erstere Formel an und schrieb sie der Sauerstoffsäurentheorie entsprechend $C_4 H_2 O_4$, $Pb O$, wonach in diesem Salz auf 1 Atom oder Aequivalent hypothetisch-wasserfreie Citronensäure $C_4 H_2 O_4$ 1 Atom oder Aequivalent Bleioxyd enthalten wäre. Unter Voraussetzung dieser Formel für die hypothetisch-wasserfreie Citronensäure musste man der für sich möglichst getrockneten freien Säure die wenig wahrscheinliche Formel $3 C_4 H_2 O_4, 2 HO$ ($= C_{12} H_8 O_{14}$) beilegen. Aber noch mehr: das Bleisalz verliert bei 120° C. ohne Zersetzung der darin enthaltenen Säure noch Wasser und seine Zusammensetzung ist dann $C_{12} H_5 Pb_3 O_{14}$, welche Formel sich nicht etwa durch Division mit 3 vereinfachen lässt, und das Silbersalz hat selbst bei wenig erhöhter Temperatur getrocknet die entsprechende Zusammensetzung $C_{12} H_5 Ag_3 O_{14}$. Hieraus ergiebt sich, dass man die Formel der getrockneten freien Citronensäure $C_{12} H_8 O_{14}$ schreiben und sie als eine dreibasische Säure betrachten muss; nach der Sauerstoffsäurentheorie ist ihre rationelle Formel $C_{12} H_5 O_{11}, 3 HO$ zu schreiben und sind in ihr 3 Aeq. basisches Wasser anzunehmen, welche in den Salzen theilweise oder ganz durch Metalloxyd vertreten sind; nach der Wasserstoffsäurentheorie hat man ihre rationelle Formel $= (C_{12} H_5 O_{14}) \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right.$ zu setzen und als nähere Bestandtheile eine salzbildende Atomgruppe $C_{12} H_5 O_{14}$ und 3 Aequivalente basischen Wasserstoff anzunehmen, welche letzteren in den Salzen ganz oder theilweise durch Metall ersetzt sind. In der That giebt es drei Reihen citronensaurer Salze, in welchen auf 14 Atome Kohlenstoff in der Säure 1 oder 2 oder 3 Aequivalente Metall enthalten sind; z. B. drei Natronsalze, welche frei von Krystallwasser die Zusammensetzung haben:

Nach der Sauerstoffsäurentheorie:	$C_{12} H_5 O_{11}, \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \\ NaO \end{matrix} \right.$	$C_{12} H_5 O_{11}, \left\{ \begin{matrix} HO \\ NaO \\ NaO \end{matrix} \right.$	$C_{12} H_5 O_{11}, \left\{ \begin{matrix} NaO \\ NaO \\ NaO \end{matrix} \right.$
Nach der Wasserstoffsäurentheorie:	$(C_{12} H_5 O_{14}) \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ Na \end{matrix} \right.$	$(C_{12} H_5 O_{14}) \left\{ \begin{matrix} H \\ Na \\ Na \end{matrix} \right.$	$(C_{12} H_5 O_{14}) \left\{ \begin{matrix} Na \\ Na \\ Na \end{matrix} \right.$

Die Wasserstoffsäurentheorie hatte wesentlich zur Entwickelung der Lehre, dass es mehrbasische Säuren giebt, beigetragen, da es mit der ersteren ganz im Einklang stand und als Folgerung aus der dieser Theorie zu Grunde liegenden Ansicht abgeleitet werden konnte, dass, sofern überhaupt der Charakter der Säuren auf einem Gehalt an basischem

Wasserstoff beruht, auch Säuren existiren können, welche mehr als 1 Aeq. basischen Wasserstoff in sich enthalten. Aber die Resultate dieser Erkenntniss waren, wie schon aus dem Vorhergehenden sich ergiebt, auch in der Sprache der Sauerstoffsäurentheorie ausdrückbar, und da die letztere Theorie niemals in der Darlegung des chemischen Wissens verdrängt wurde und zudem die mehrbasischen Säuren im Allgemeinen sauerstoffhaltige sind, nahm auch die Lehre von den mehrbasischen Säuren gewöhnlich die Sprache der Sauerstoffsäurentheorie an. (Auch wir geben im Folgenden die Formeln nur der gewöhnlicheren Sauerstoffsäurentheorie gemäss geschrieben, da die der Wasserstoffsäurentheorie entsprechende Schreibweise sich dann nach dem Vorhergehenden leicht ergiebt.) Die hauptsächlichsten Sätze und Consequenzen dieser Lehre sind folgende:

Es giebt ausser den einbasischen Säuren, d. h. denjenigen, bei welchen Atomgewicht und Aequivalentgewicht gleichbedeutend ist und welche zur Bildung von normalen Salzen auf 1 At. oder Aeq. Säure 1 At. oder Aeq. Basis *) nöthig haben, auch mehrbasische Säuren, bei welchen Atomgewicht und Aequivalentgewicht verschieden sind, sofern 1 Atomgewicht von ihnen mehrere Aequivalente Basis zur Bildung normaler Salze nöthig hat. Die für sich möglichst entwässerten einbasischen Säuren (in dem gewöhnlich als Hydrate bezeichneten Zustande) enthalten nach der Sauerstoffsäurentheorie 1 Aeq. basisches Wasser. Die für sich möglichst entwässerten mehrbasischen Säuren (als sogenannte Hydrate) enthalten nach der Sprache derselben Theorie zwei oder mehr Aequivalente basisches Wasser.

Freie Essigsäure (einbasisch) . . . . $C_4\ H_3\ O_3,\ HO$

Freie Weinsäure (zweibasisch) . . . $C_8\ H_4\ O_{10},\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.$

Freie Citronensäure (dreibasisch) . $C_{12}\,H_5\ O_{11},\left\{\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right.$

Als normale Salze wären bei allen Säuren diejenigen Salze zu bezeichnen, in welchen (nach der Sauerstoffsäurentheorie) alles basische Wasser des Säurehydrats durch Basis vertreten ist. Die normalen Salze einbasischer Säuren enthalten hiernach auf 1 Atom Säure 1 Aeq. Basis, die normalen Salze zweibasischer Säuren auf 1 Atom Säure 2 Aeq. Basis,

*) Es ist hier stets von solchen Basen die Rede, wie die Oxyde von der Form RO (wo R = Metall) oder ihnen sich analog verhaltende Atomgruppen sind; d. h. von solchen Basen, die in dem Folgenden (S. 824) als einsäurige Basen charakterisirt werden.

die normalen Salze dreibasischer Säuren auf 1 Atom Säure 3 Aeq. Basis u. s. w.*). Z. B.:

Normales Kalisalz der (einbas.) Essigsäure . . . . $C_4\ H_3\ O_3,\ KO$

Normales Kalisalz der (zweibas.) Weinsäure . . . $C_8\ H_4\ O_{10},\left\{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right.$

Normales Kalisalz der (dreibas.) Citronensäure . . $C_{12}\ H_5\ O_{11},\left\{\begin{matrix}KO\\KO\\KO\end{matrix}\right.$

Saure Salze einbasischer Säuren sind solche, in welchen mit dem normalen Salz noch freie Säure (Säurehydrat) verbunden ist. Mehrbasische Säuren bilden saure Salze in der Art, dass in der freien Säure (dem Säurehydrat) nicht alles vertretbare Wasser durch Basis ersetzt ist, und zwar kann in dieser Weise eine zweibasische Säure Ein saures Salz, eine dreibasische Säure zwei saure Salze bilden. Z. B.:

Saures Kalisalz der (einbas.) Essigsäure: $C_4 H_3 O_3,\ KO + C_4\ H_3\ O_3,\ HO$

Saures Kalisalz der (zweibas.) Weinsäure . . . . $C_8\ H_4\ O_{10},\left\{\begin{matrix}HO\\KO\end{matrix}\right.$

Saure Kalisalze der (dreibas.) Citronensäure . . . . . . $\left\{\begin{matrix}C_{12}\ H_5\ O_{11},\left\{\begin{matrix}HO\\HO\\KO\end{matrix}\right.\\ \\ C_{12}\ H_5\ O_{11},\left\{\begin{matrix}HO\\KO\\KO\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$

Basische Salze aller Säuren werden gebildet durch die Vereinigung von normalen Salzen mit Basis. So bildet z. B. jede der folgenden Säuren verschiedene basische Bleisalze, welche wasserfrei die Zusammensetzung haben:

Basische Salze der (einbas.) Essigsäure . . . $C_4\ H_3\ O_3,\ PbO + x\,PbO$

Basische Salze der (dreibas.) Citronensäure . $C_{12}\ H_5\ O_{11},\left\{\begin{matrix}PbO\\PbO\\PbO\end{matrix}\right. + x\,PbO$

*) Der herrschende Sprachgebrauch nennt diejenigen Salze mehrbasischer Säuren, welche nach dem Obigen als normale zu bezeichnen sind, nicht immer neutrale, theilweise in Berücksichtigung des wirklichen Verhaltens gegen Pflanzenfarben, theilweise frühere Benennungen beibehaltend. Als normales Natronsalz der gewöhnlichen (dreibasischen) Phosphorsäure ist dem Obigen gemäss das Salz

Es ist hier die Definition der sauren und der basischen Salze gegeben, wie es die Consequenz erheischt, wenn der Begriff der normalen Salze so festgestellt ist, wie es oben geschah; wie schon aus dem (S. 819 in der Anmerkung) Angeführten hervorgeht, ist der Sprachgebrauch mit diesen consequenteren Benennungen nicht immer in Uebereinstimmung.

Was die Kennzeichen der mehrbasischen Säuren anbetrifft, so muss man sich daran erinnern, dass die erste Annahme mehrbasischer Säuren (bei der gewöhnlichen Phosphorsäure und bei der Pyrophosphorsäure) ein reiner Ausdruck des Thatsächlichen war (vergl. S. 812 f.). In den Salzen der gewöhnlichen Phosphorsäure sind mit 1 At. Säure PO_5 factisch immer 3 Aeq. Basis (eigentliche Basis oder basisches Wasser) verbunden; man kann die Formeln dieser Salze nicht so schreiben, dass in ihnen auf 1 At. Säure 1 Aeq. Basis käme. Auch bei mehreren organischen Säuren war — die Richtigkeit der Analysen dieser Säuren und ihrer Salze vorausgesetzt, und dass die letzteren noch die Säuren unzersetzt in sich enthalten — die mehrbasische Natur nicht zu bezweifeln, sofern man sie, ohne in die Formeln unzulässige Bruchtheile von Atomen aufzunehmen, nicht als einbasische betrachten konnte. Die Citronensäure mit der Formel $C_{12}H_8O_{14}$ für den freien Zustand, welche viele Salze bildet, in denen auf 12 At. Kohlenstoff 3 Aeq. Basis kommen und deren allgemeine Formel $C_{12}H_5O_{11}$, 3 RO ist, kann man nicht als einbasisch deuten, da sich die Formeln nicht durch drei dividiren lassen, ohne dass sich Bruchtheile von Atomen ergäben (vergl. S. 817). Aehnliches gilt für die Mekonsäure. Ein Kennzeichen für mehrbasische Säuren liegt also in einigen Fällen darin, dass man, wollte man sie als einbasische betrachten, in ihren Formeln Bruchtheile von Atomen annehmen müsste.

Dieses Kennzeichen, früher das hauptsächlichste objective Merkmal mehrbasischer Säuren, ist übrigens nur für die Erkennung von wenigen solchen Säuren anwendbar. Es giebt viele Säuren, für deren mehrbasische Natur dieses Kriterium insofern nicht anwendbar ist, als sie sowohl einbasisch als mehrbasisch betrachtet Formeln erhalten, in welchen nur ganze Zahlen für die Mengen der darin enthaltenen elementaren Atome vorkommen (der freien Weinsäure, als einbasisch betrachtet, käme z. B. die Formel $C_4H_2O_5$, HO zu).

Es mag hier gleich eines anderen, sich an das eben besprochene anschliessenden Kennzeichens Erwähnung geschehen, welches erst in neuerer Zeit allgemeiner anerkannt wurde. Dieses besteht in der Erkenntniss, dass in 1 Atom aller als organische betrachteten Verbindungen immer eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten ist. Diese

---

PO_5, (3 NaO) zu bezeichnen; es wird aber dieses gewöhnlich als basisches Salz und das (schwach alkalisch reagirende) Salz PO_5, (2 NaO, HO) als das neutrale bezeichnet.

Erkenntniss fusst darauf, dass diese Regelmässigkeit in allen genauer untersuchten Fällen zutrifft und viele Fälle, welche früher mit ihr im Widerspruch zu stehen schienen, bei späterer genauerer Untersuchung Uebereinstimmung mit ihr ergaben. Nimmt man diese Regelmässigkeit auch nur als eine empirisch wahrscheinlich gemachte an, so dient sie doch als schätzbarer Anhaltspunkt zur Entscheidung, ob man eine Säure mit mehr Wahrscheinlichkeit als einbasisch oder als mehrbasisch betrachten soll. Die Pyroweinsäure hat z. B. im freien Zustande eine Zusammensetzung, die sich am einfachsten durch $C_5 H_4 O_4$ ausdrücken lässt; sie bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure. Früher betrachtete man diese Säure als einbasisch, schrieb ihre rationelle Formel $C_5 H_3 O_3, HO$, die Formel ihrer neutralen oder normalen Salze $C_5 H_3 O_3, RO$, die ihrer sauren Salze $C_5 H_3 O_3, RO + C_5 H_3 O_3, HO$. Später betrachtete man die Pyroweinsäure als zweibasisch, schrieb ihre rationelle Formel $C_{10}H_6O_6, \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$, die ihrer neutralen Salze $C_{10} H_6 O_6, \left\{ \begin{matrix} RO \\ RO \end{matrix} \right.$, die ihrer sauren Salze $C_{10} H_6 O_6, \left\{ \begin{matrix} HO \\ RO \end{matrix} \right.$. Die letztere Betrachtungsweise erscheint insofern als die wahrscheinlichere, weil die nach ihr der Pyroweinsäure zukommende Formel, in Uebereinstimmung mit einer sonst stets sich zeigenden Regelmässigkeit, eine gerade Anzahl Atome Kohlenstoff einschliesst.

Andere als Kennzeichen mehrbasischer Säuren betrachtete Eigenschaften waren weniger unzweideutig, sofern sie auf der Beachtung von dem beruhten, was man bei als mehrbasisch angenommenen Säuren oft oder gewöhnlich wahrnahm. Dies waren aber Eigenschaften, die man andererseits keineswegs als den mehrbasischen Säuren ausschliesslich zukommend ansehen durfte. So z. B. die häufige Bildung von sauren Salzen oder von Salzen mit verschiedenen Basen (Doppelsalzen) bei mehrbasischen Säuren, die insofern als etwas Natürliches erschien, als in den freien mehrbasischen Säuren mehrere Aequivalente basischen Wassers angenommen werden, die in den Salzen nur theilweise durch Basen (saure Salze) oder durch verschiedene Basen (Doppelsalze) ersetzt sein können. Aber auch die einbasische Essigsäure z. B. bildet saure Salze und Doppelsalze. — Als noch beachtenswerth für die Entscheidung der Ein- oder Mehrbasischkeit einer Säure betrachtete man den Umstand, dass eine einbasische Säure bei dem Erhitzen für sich oder der trockenen Destillation selten eine sogenannte Pyrosäure (Brenzsäure) bilde, während bei dem Erhitzen mehrbasischer Säuren die Bildung solcher Pyrosäuren, und zwar weniger-basischer, gewöhnlicher vorkomme; auch dieses Kriterium erwies sich als ein schwankendes und nicht entscheidendes.

Es war mithin früher, wenn auch die Existenz mehrbasischer Säuren als nachgewiesen gelten konnte, wegen des Mangels an objectiven und scharf unterscheidenden Kennzeichen keineswegs leicht, für jede

Säure zu bestimmen, ob sie eine einbasische oder eine mehrbasische sei, und in letzterem Falle, eine wieviel-basische. Für viele Säuren wurde früher die mehrbasische Natur mehr darauf hin angenommen, dass sie in ihrem Verhalten den allgemeinen Eindruck einer mehrbasischen Säure machten, als auf Grund unzweideutiger Merkmale. Deshalb auch die frühere Uneinigkeit der Ansichten in dieser Beziehung unter den Chemikern. Auch in der neueren Zeit ist die Unsicherheit in der Erkennung der ein- und der mehrbasischen Säuren noch nicht ganz beseitigt, wenn man auch für diese Säuren einige Eigenschaften beachtet und in den Vordergrund gestellt hat, die allerdings geeignet scheinen, etwas sicherere Merkmale für die verschieden-basische Natur der Säuren abzugeben. Wir fassen diese Merkmale hier kurz zusammen.

Einbasische Säuren gehen im freien Zustande, als sogenannte Hydrate, erhitzt nicht unter Wasserverlust in Verbindungen von der Zusammensetzung über, welche für die in den wasserfreien normalen Salzen mit der Basis verbundenen Substanzen anzunehmen ist; sie bilden, wie man dieses ausdrückt, durch blosses Erhitzen keine wasserfreien Säuren oder Anhydride (Essigsäurehydrat $C_4H_4O_4 = C_4H_3O_3$, HO wird z. B. durch blosses Erhitzen nicht zu $C_4H_3O_3$). — Sie bilden durch Elimination von Wasser aus ihren Ammoniaksalzen *) keine sauren Amidverbindungen (keine eigentlichen Amidsäuren), sondern durch Austreten von 2 Aeq. Wasser aus den normalen Ammoniaksalzen nur neutrale Amidverbindungen ($C_4H_3O_3$, $NH_4O - 2\,HO = C_4H_5NO_2$, Acetamid). — Sie bilden durch Einwirkung auf Alkohole, z. B. auf gewöhnlichen Alkohol $C_4H_6O_2$, unter Elimination von Wasser nur neutrale Aether, keine sauren Aetherarten ($C_4H_3O_3$, $HO + C_4H_6O_2 - 2\,HO = C_8H_8O_4$, Essigsäureäther). 1 Aeq. Alkohol, die durch $C_4H_6O_2$ ausgedrückte Menge, giebt durch eine einbasische Säure ätherificirt einen Aether von solcher Dampfdichte, dass das durch die so entstandene Menge Aether erfüllte Dampfvolum dem von 1 Aeq. Alkohol $= C_4H_6O_2$ erfüllten gleich ist (die durch $C_8H_8O_4$ ausgedrückte Menge Essigsäureäther erfüllt im Dampfzustande denselben Raum, wie die durch $C_4H_6O_2$ ausgedrückte Menge Alkohol).

Zweibasische Säuren können, im freien Zustande (als sogenannte Hydrate) der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, wasserfreie Säuren oder Anhydride in der oben angegebenen Bedeutung dieses Wortes liefern (die zweibasische Weinsäure $C_8H_4O_{10}$, 2 HO wird bei hinlänglichem Erhitzen zu Weinsäure-Anhydrid $C_8H_4O_{10}$). — Sie bilden durch Austreten von 2 Aeq. Wasser aus dem sauren Ammoniaksalz eine saure Amidverbindung (eine einbasische Aminsäure), durch Austreten von 4 Aeq. Wasser aus dem normalen Ammoniaksalz eine neutrale Amidverbindung ($C_8H_4O_{10}$, HO, $NH_4O - 2\,HO = C_8H_7NO_{10} = C_8H_6NO_9$, HO, Tar-

*) In den Ammoniaksalzen ist NH_4O als Basis RO enthalten.

traminsäure; $C_8H_4O_{10}, 2NH_4O - 4HO = C_8H_8N_2O_8$, Tartramid). — Sie bilden durch Einwirkung auf Alkohole unter Elimination von Wasser eine saure Aetherart (eine einbasische Aethersäure) und eine neutrale Aetherart ($C_8H_4O_{10}, 2HO + C_4H_6O_2 - 2HO = C_{12}H_{10}O_{12} = C_{12}H_9O_{11}, HO$, Aetherweinsäure; $C_8H_4O_{10}, 2HO + 2C_4H_6O_2 - 4HO = C_{16}H_{14}O_{12}$, neutraler Weinsäureäther). 2 Aeq. Alkohol, die durch $2C_4H_6O_2$ ausgedrückte Menge, geben durch eine zweibasische Säure ätherificirt neutralen Aether von solcher Dampfdichte, dass das durch die so entstandene Menge Aether erfüllte Dampfvolum dem von 1 Aeq. Alkohol $= 1C_4H_6O_2$ erfüllten gleich ist. (Der neutrale Weinsäureäther ist nicht ohne Zersetzung in Dampf zu verwandeln. Aber von dem neutralen Bernsteinsäureäther z. B., $C_8H_4O_6, 2HO + 2C_4H_6O_2 - 4HO = C_{16}H_{14}O_8$, erfüllt die durch $C_{16}H_{14}O_8$ ausgedrückte Menge im Dampfzustande denselben Raum, wie die durch $1C_4H_6O_2$ ausgedrückte Menge Alkohol; und ebenso verhalten sich die neutralen Aether anderer, als zweibasisch zu betrachtender Säuren.)

Für dreibasische Säuren ergeben sich die Merkmale dem eben für zweibasische Angeführten ganz entsprechend: sie bilden zwei Aminsäuren, eine zweibasische und eine einbasische, und eine neutrale Amidverbindung; sie bilden zwei Aethersäuren, eine zweibasische und eine einbasische, und eine neutrale Aetherart. Die dreibasische Mekonsäure $C_{14}HO_{11}, 3HO$ bildet z. B.:

$C_{14}HO_{11},3HO + C_4H_6O_2 - 2HO = C_{18}H_8O_{14} = C_{18}H_6O_{12},2HO$, zweibas. Aethermekonsäure;

$C_{14}HO_{11},3HO + 2C_4H_6O_2 - 4HO = C_{22}H_{12}O_{14} = C_{22}H_{11}O_{13}, HO$, einbas. Diäthermekonsäure;

$C_{14}HO_{11},3HO + 3C_4H_6O_2 - 6HO = C_{26}H_{16}O_{14}$, neutraler Mekonsäureäther.

Wenn auch diese, jetzt wohl von der Mehrzahl der Chemiker berücksichtigten, Merkmale objectiver sind, als die früher zur Entscheidung über die Mehrbasischkeit einer Säure in den meisten Fällen angewendete Beurtheilungsweise, reichen doch auch sie nicht aus, in allen Fällen einstimmige Entscheidung in dieser Beziehung zu sichern, weil sie nicht alle bei jeder als mehrbasisch betrachteten Säure zusammentreffen und weil sie nicht von sämmtlichen Chemikern als für die Entscheidung absolut maassgebend betrachtet werden. Nach den hier angeführten Merkmalen ist die Schwefelsäure, die Kohlensäure, die Oxalsäure als zweibasisch zu betrachten; viele Chemiker behalten aber noch die frühere Auffassung dieser Säuren als einbasischer bei, und in der Schreibart der Formeln für diese Säuren und ihre Salze tritt sogar letztere Auffassung, weil seit lange die übliche, noch als die vorwaltende hervor. — Bei der Betrachtung der neuesten Versuche über die Constitution und Classification der chemischen Verbindungen, namentlich der organischen, kommen wir auf die mit der Beachtung der angeführten Merkmale in engem Verband stehenden theoretischen Ansichten über die einbasischen und die mehrbasischen Säuren noch einmal kurz zurück.

An die Lehre von den mehrbasischen Säuren schliesst sich die Lehre von den mehrsäurigen Basen an. Die letztere wurde im Allgemeinen weniger beachtet und hervorgehoben, aber eine kurze Betrachtung derselben befördert doch den Ueberblick über den Zusammenhang, in welchem viele Verbindungen stehen.

Es giebt Basen (1), welche in 1 Atom (auf 1 oder 2 At. Metall) 1 At. Sauerstoff enthalten (Kali KO, Quecksilberoxydul Hg_2O z. B.); andere (2), welche in 1 Atom 2 At. Sauerstoff enthalten (Vanadiumoxyd VO_2 z. B.); andere (3), welche in 1 Atom 3 At. Sauerstoff enthalten (Wismuthoxyd BiO_3, Eisenoxyd Fe_2O_3 z. B.). Hält man die Definition normaler Salze fest, dass in ihnen der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Basis in einem für die Salze jeder einzelnen Säure constanten Verhältnisse stehe, so braucht im Allgemeinen zur Bildung normaler Salze 1 Atom einer Basis der ersten Art 1 At., 1 Atom einer Basis der zweiten Art 2 At., 1 Atom einer Basis der dritten Art 3 At. einer Säure (wir sprechen hier zunächst von einbasischen Säuren). Schreibt man, wie es gewöhnlich noch geschieht, für die Schwefelsäure die Formel SO_3 (nimmt man diese Säure noch als eine einbasische) und beachtet man, dass die normalen Salze der Schwefelsäure in der Säure dreimal soviel Sauerstoff enthalten als in der Basis, so haben die normalen Salze der oben genannten Basen die Formeln:

1	2	3
KO, SO_3; Hg_2O, SO_3.	$VO_2, 2SO_3$.	$BiO_3, 3SO_3$; $Fe_2O_3, 3SO_3$.

Einsäurige Basen kann man somit diejenigen nennen, von welchen 1 Atom zur Bildung normaler Salze 1 Aeq. einer einbasischen Säure verlangt, zweisäurige und dreisäurige Basen sind die, von welchen 1 Atom zur Bildung normaler Salze 2 respective 3 Aeq. einer solchen Säure nöthig hat.

Es ist vortheilhaft, noch einmal auf die oben (S. 808 f.) besprochene Wasserstoffsäurentheorie einzugehen, wenn auch dieselbe nicht in allgemeineren Gebrauch gekommen ist. Nach dieser Theorie besteht jede eigentliche Säure aus einem salzbildenden Bestandtheile und vertretbarem (basischem) Wasserstoff; das sogenannte Schwefelsäurehydrat ist $(SO_4)H$ wie der Chlorwasserstoff ClH ist; Salze entstehen aus den Säuren durch Eintreten von Metall an die Stelle von Wasserstoff. — In entsprechender Weise kann man die Basen auffassen als Verbindungen, welche ausser einem anderen Bestandtheile (einem Metall z. B.) Sauerstoff enthalten, welcher der Vertretung durch salzbildende Substanzen (unzerlegbare wie Cl oder zerlegbare wie SO_4) fähig ist; auf dieser Vertretung beruht dann die Bildung von Salzen aus basischen Oxyden. Einsäurige Basen enthalten 1, zweisäurige enthalten 2, dreisäurige enthalten 3 At. vertretbaren Sauerstoffs. Ganz dem entsprechend, was oben (S. 815 ff.) über die Ableitung normaler und saurer Salze aus ein- und aus mehrbasischen Säuren angeführt wurde, lassen sich nun aus den

ein- und aus den mehrsäurigen Basen die normalen und die basischen Salze ableiten: normale Salze entstehen bei der Vertretung des sämmtlichen vertretbaren Sauerstoffes der Basen durch salzbildende Substanzen, basische Salze entstehen bei den einsäurigen Basen durch Zutreten von Basis zu dem normalen Salz und bei den mehrsäurigen Basen können sie auch durch nur theilweise Vertretung des vertretbaren Sauerstoffes durch salzbildende Substanzen entstehen. Bedeute R das mit vertretbarem Sauerstoff zu Basis Verbundene (ein Metall z. B.), X eine salzbildende Substanz (Chlor z. B. oder die nach der Wasserstoffsäurentheorie in den sogenannten schwefelsauren Salzen anzunehmende Atomgruppe SO_4), so hat man folgende Uebersicht der freien Basen, der basischen und der normalen Salze:

	Einsäurig.	Zweisäurig.	Dreisäurig.
Freie Basen	RO	$R\begin{cases}O\\O\end{cases}$	$R\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}$
Basische Salze . .	$RX + xRO$	$R\begin{cases}O\\X\end{cases}$	$R\begin{cases}O\\O\\X\end{cases}$ $R\begin{cases}O\\X\\X\end{cases}$
Normale Salze . .	RX	$R\begin{cases}X\\X\end{cases}$	$R\begin{cases}X\\X\\X\end{cases}$

Diese Uebersicht schliesst viele Salze ein und spricht einfache Beziehungen für sie aus, welchen nach der gebräuchlichen Schreibart der Formeln (bei den sauerstoffhaltigen Salzen unter Zugrundelegung der Sauerstoffsäurentheorie) oft complicirtere Zusammensetzung beigelegt wird. Die chlorhaltigen Salze des Wismuths, die sich von dem Oxyd BiO_3 ableiten, sind z. B. dieser Uebersicht gemäss abgeleitet und mit den ihnen gewöhnlich zugeschriebenen Formeln verglichen:

BiO_3
BiO_2Cl wird betrachtet als $Bi_3O_6Cl_3 = BiCl_3 + 2\,BiO_3$
$BiOCl_2$ „ „ „ $Bi_3O_3Cl_6 = 2\,BiCl_3 + BiO_3$
$BiCl_3$

Die schwefelsauren Salze, welche sich von der Thonerde ableiten, wären:

Al_2O_3
$Al_2O_2(SO_4)$ wird betrachtet als $Al_2O_3,\ SO_3$
$Al_2O(SO_4)_2$ „ „ „ $Al_2O_3, 2\,SO_3$
$Al_2(SO_4)_3$ „ „ „ $Al_2O_3, 3\,SO_3$

Da 1 At. einer dreisäurigen Base mit 3 At. einer einsäurigen Base äquivalent ist, hätte man als normale Salze dreibasischer Säuren mit dreisäurigen Basen diejenigen zu betrachten, welche gleichviel Atome Säure und Basis enthalten. Normales gewöhnlich-phosphorsaures Eisenoxyd wäre hiernach das Salz Fe_2O_3, PO_5.

Die einsäurigen Basen sind die am häufigsten vorkommenden. Zweisäurige Basen kennt man aus dem Bereich der unorganischen Verbindungen nur sehr wenige; unter den organischen Basen giebt es mehrere, welche viele Chemiker (auf Gründe gestützt, auf die wir hier nicht näher eingehen können, da ihre Erörterung ein allzu specielles Eingehen erheischen würde) in neuerer Zeit als zweisäurige betrachten. Dreisäurige Basen giebt es unter den unorganischen Oxyden mehrere.

Der Versuch, die dreisäurigen Basen als einsäurige zu betrachten und für sie die Begriffe Atomgewicht und Aequivalentgewicht übereinstimmend zu machen, indem man dem darin enthaltenen Metalle ein anderes Atomgewicht als dem in anderen Verbindungen enthaltenen beilegt (das Eisenoxyd z. B. als feO betrachtet, wo das Atomgewicht von fe = 18,7), wurde S. 684 f. besprochen.

Eine jede einsäurige Base oder eine wie eine einsäurige Base sich verhaltende Atomgruppe enthält in 1 Atomgewicht 1 At. Sauerstoff, eine jede zweisäurige 2, und eine jede dreisäurige 3 At. Sauerstoff. Aber keineswegs ist der umgekehrte Schluss stets zulässig, dass eine Base soviel-säurig ist, als sie Atome Sauerstoff in 1 Atomgewicht enthält. Dieser Schluss ist z. B. nicht zulässig in der organischen Chemie, wo es viele sogenannte sauerstoffhaltige Basen giebt, von welchen die mit 1 At. oder Aeq. einer einbasischen Säure zu normalen Salzen sich verbindende und das Atomgewicht der Basis ausdrückende Menge mehrere Atome Sauerstoff enthält; in der (einsäurigen) Atomgruppe *), welche in diesem Falle mit 1 Aeq. Säure ein normales Salz bildet, sind mehrere Atome Sauerstoff enthalten, aber nur 1 At. Sauerstoff, das (nach der Sprache der Wasserstoffsäurentheorie) durch einen salzbildenden Körper vertretbar ist. Aber selbst bei unorganischen Basen, bei Metalloxyden, scheint man nicht stets aus der Zahl der in 1 Atomgewicht Basis enthaltenen Atome Sauerstoff darauf schliessen zu dürfen, wieviel-säurig die Basis ist. Das Uranoxyd U_2O_3 bildet z. B. fast nur Salze, welche auf die durch U_2O_3 ausgedrückte Menge 1 Aeq. (einer einbasischen) Säure enthalten und doch ganz den Charakter neutraler oder normaler Salze haben; es verhält sich, ungeachtet der in 1 At. enthaltenen 3 At. Sauerstoff, wie eine einsäurige Basis. Viele Chemiker betrachten es auch demgemäss, nehmen in ihm als nähere Bestandtheile die als Uranyl bezeichnete Atomgruppe U_2O_2 und 1 At. durch salzbildende Substanzen vertretbaren

*) Auf die Besprechung dieser Atomgruppen kommen wir unten bei der Erörterung der zusammengesetzten Radicale (S. 830) zurück.

Sauerstoff an, und schreiben seine Formel $(U_2O_2)O$; das salpetersaure Uranoxyd, richtiger salpetersaures Uranyloxyd, z. B. wäre hiernach $(U_2O_2)O, NO_5$, und es giebt auch eine, dieser Betrachtungsweise entsprechende und dann als Chloruranyl zu bezeichnende Verbindung U_2O_2Cl.

Die verschiedenen Betrachtungsweisen bezüglich der rationellen Zusammensetzung der chemischen Verbindungen suchten sich ebensowohl in der organischen Chemie wie in der unorganischen Chemie Beweise und Geltung zu verschaffen. — Früher war die unorganische Chemie der bei weitem ausgebildetere Theil des chemischen Wissens und es war natürlich, dass neue Auffassungen zunächst an dem zu ihr Gehörigen ihre Berechtigung und Anwendbarkeit zu beweisen suchten. In der unorganischen Chemie waren indess die wichtigsten Verbindungen, oder mindestens Repräsentanten der wichtigsten Classen von Verbindungen bereits bekannt, als die Frage nach ihrer rationellen Constitution zu ernstlicherer Discussion kam; es war für sie eine bereits eingebürgerte Nomenclatur vorhanden, welche eine bestimmte Ansicht über ihre Constitution involvirte und der vollständigen Durchführung und Geltendmachung neuer Ansichten allerdings zum wesentlichen, wenn auch hauptsächlich äusserlichen, Hinderniss gereichte. — Ein solches Hinderniss lag weniger vor auf dem Gebiete der organischen Chemie, innerhalb dessen der grössere Theil der Verbindungen erst in der Zeit entdeckt oder genauer bearbeitet wurde, wo die Frage über die rationelle Constitution als eine keineswegs in bestimmter Weise bereits entschiedene betrachtet wurde. Hier ging die Erwerbung des zu discutirenden Materials und die Discussion über die rationelle Constitution Hand in Hand; keine bereits allgemein angenommene Nomenclatur machte von vornherein zu Gunsten einer bestimmten Ansicht befangen. — Wie die Zahl und Verschiedenheit der organischen Verbindungen grösser wurde, legte man auch den auf ihre vorzugsweise Betrachtung sich stützenden Ansichten über die rationelle Constitution grösseres Gewicht bei. — So erscheint es natürlich, dass in der neueren Zeit die Untersuchungen über die rationelle Constitution vorzugsweise auf die Betrachtung der organischen Verbindungen ein- oder von ihr ausgingen, während früher die unorganische Chemie fast ausschliesslich das Material für solche Unsersuchungen abgeben konnte. Wir gehen jetzt zur Besprechung des wesentlichen Inhalts dieser neueren Untersuchungen über. Aber so wenig bei der Erörterung der früheren, hauptsächlich auf die Betrachtung der unorganischen Verbindungen gestützten Ansichten ihre Ausdehnung auf organische Verbindungen ganz übergangen werden konnte, so wenig darf in dem Folgenden ausschliesslich nur auf organische Verbindungen Bezug genommen werden.

Die Unterscheidung der chemischen Verbindungen in unorganische und in organische ist nämlich jetzt nicht mehr als eine wesentliche und auf

inneren Gründen beruhende zu betrachten, sondern nur noch als eine conventionelle; mittelst dieser Unterscheidung theilt man, zum Zweck besserer Uebersicht und um die Darlegung des chemischen Wissens zu erleichtern, das grosse Reich der chemischen Verbindungen in zwei, nicht scharf gegeneinander abgegrenzte Gebiete. Früher glaubte man, die organischen Verbindungen seien hinsichtlich ihrer Bildungsweise fundamental von den unorganischen verschieden; nur die unorganischen seien künstlich darstellbar, die organischen aber werden nicht durch Kunst, sondern ausschliesslich unter dem Einfluss von Lebensthätigkeit in pflanzlichen oder thierischen Organismen gebildet. Später aber fand man, dass allerdings als organische zu betrachtende Verbindungen sich aus unorganischen Materialien künstlich zusammensetzen lassen. Früher versuchte man auch, die beiden Classen von Verbindungen durch die Auffassung zu unterscheiden, nur die unorganischen Verbindungen seien als binäre, aus zwei näheren Bestandtheilen zusammengesetzte zu betrachten, die organischen mindestens als ternäre, mindestens drei (in gleichem Grade) nähere Bestandtheile enthaltende; die Erkenntniss der Thatsache, dass es als organische zu betrachtende Verbindungen giebt, die nur 2 Elemente in sich enthalten, widerlegte diese Auffassung. Jetzt dürfte allerdings die Definition organischer Verbindungen am meisten den herrschenden Ansichten entsprechen, dass man als solche alle diejenigen einfachen (nicht aus anderen Verbindungen zusammensetzbaren) Verbindungen zu betrachten habe, die in 1 Atom 2 und mehr Atome Kohlenstoff enthalten; auch diese Definition ist indess nur eine conventionelle und willkürliche, und drückt mehr ein äusseres Merkmal als eine innere Verschiedenheit der organischen von den unorganischen Körpern aus.

Für die als organische betrachteten Verbindungen ergab sich bald eine Verschiedenheit von den unorganischen: Die ersteren zeigen eine grosse Einförmigkeit in der qualitativen Zusammensetzung. Fast in allen organischen Verbindungen ist neben dem Kohlenstoff noch Wasserstoff, in sehr vielen Sauerstoff, in vielen Stickstoff enthalten; Schwefel und einige andere Elemente kommen verhältnissmässig seltener in den einfacheren organischen Verbindungen vor. Aus dieser kleinen Zahl von Elementen baut sich eine unermessliche Anzahl von organischen Verbindungen auf, was dadurch möglich ist, dass in der organischen Chemie die verschiedenartigsten Verhältnisse in den sich zusammenfügenden Anzahlen der Atome verschiedener Elemente stattfinden. Die organischen Verbindungen bestehen im Allgemeinen aus wenigen Elementen, die sich aber in ihnen nach sehr vielen Verhältnissen vereinigen, während die unorganischen Verbindungen aus sehr vielen Elementen, aber nach nur wenigen und sehr einfachen Verhältnissen, gebildet sind.

In der organischen Chemie giebt es Verbindungen, welche unter sich und mit unorganischen Verbindungen analog sind, d. h. ein ähnliches chemisches Verhalten zeigen. Als die Ursache der Analogie be-

trachten die Chemiker eine gewisse Uebereinstimmung in der Zusammensetzung. Im Allgemeinen haben analoge Substanzen einen gemeinsamen Bestandtheil und entsprechende Bestandtheile (in Schwefelsäure und Salpetersäure ist Sauerstoff der gemeinsame, Schwefel und Stickstoff sind entsprechende Bestandtheile). Für die als Säuren bezeichneten Gruppen analoger Substanzen betrachtete man gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts einen Gehalt an Sauerstoff als wesentlich; Sauerstoff sei in allen Säuren der gemeinsame Bestandtheil, und darin verbunden mit einem anderen Körper, dem sogenanten Radical der Säure. Schon in jener Zeit unterschied man Säuren mit einfachem und Säuren mit zusammengesetztem Radical, und verstand unter den letzteren namentlich die organischen Säuren, in welchen man das mit Sauerstoff Verbundene geradezu als den anderen näheren Bestandtheil der Säure betrachtete und ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetztes Radical annahm. Schon damals legte man den Grund zu der für die organische Chemie so wichtig gewordenen **Radicaltheorie**, zu der Betrachtungsweise, dass sich ein zerlegbarer Körper, eine Atomgruppe, in chemischer Beziehung ganz ähnlich verhalten kann, wie ein unzerlegbarer Körper. Man nahm damals bereits an, zusammengesetzte Radicale und sogenannte Elemente können entsprechende Bestandtheile in analogen Verbindungen sein.

Diese Annahmen wurden zuerst gemacht, um in dem chemischen System die organischen Säuren ähnlich wie die unorganischen betrachten zu können. Bestimmter nachgewiesen wurde aber die Zulässigkeit einer solchen Annahme zuerst für Substanzen, welche von vielen oder allen Chemikern nicht zu den organischen, sondern zu den unorganischen Substanzen gerechnet wurden. An dem Cyan wurde 1815 dargethan, dass sich ein zusammengesetzter Körper gerade so verhalten kann, wie ein unzerlegbarer (ein sogenanntes Element), sofern C_2N viele ähnliche Verbindungen bildet wie Cl, J u. a. Ein nicht so directer aber fast ebenso überzeugender Beweis ergab sich aus der genaueren Untersuchung der Ammoniaksalze, welche zu der sogenannten Ammoniumtheorie führte.

Die Analogie des flüchtigen Alkalis (des Ammoniaks) und der fixen Alkalien war seit lange wahrgenommen. Die Zusammensetzung des Ammoniakgases aus Stickstoff und Wasserstoff wurde bereits gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts dargethan. Man glaubte — auch noch nachdem für Kali und Natron der Nachweis, dass sie Metalloxyde sind, geliefert war —, in den Ammoniaksalzen sei mit wasserfreier Säure eine nur aus Stickstoff und Wasserstoff bestehende Base verbunden; eine Analogie in der Zusammensetzung der Ammoniaksalze und der der übrigen (eine sauerstoffhaltige Basis einschliessenden) Salze schien nicht vorhanden oder nur bei den gewagtesten Hypothesen (z. B. der Annahme, der Stickstoff sei selbst sauerstoffhaltig) denkbar zu sein. Von 1816 an entwickelte sich die Erkenntniss, dass nicht reines Ammoniak NH_3, sondern Ammoniak + Wasser, $NH_3 + HO$, sich mit Sauerstoffsäuren zu

den Ammoniaksalzen verbindet; in jener Zeit wurde bereits die Ansicht aufgestellt, in diesen Salzen sei das mit wasserfreier Sauerstoffsäure Verbundene als $(NH_4)O$ zu betrachten, als das Oxyd des zusammengesetzten Metalles Ammonium NH_4, welches man bereits auch mit Quecksilber legirt (als Ammoniumamalgam) darzustellen gelernt hatte. Ammoniak NH_3 selbst galt bald nicht mehr als mit Kali KO analog, wohl aber Ammoniumoxyd $(NH_4)O$, entstanden aus $NH_3 + HO$, und diese Erkenntniss brach sich überall Bahn, dass die Atomgruppe NH_4 sich wie ein Metall, wie ein Element verhält, wenn auch die ältere Schreibart der Formeln für die Ammoniaksalze, welche mehr als empirische noch Ammoniak und Wasser als die zu der wasserfreien Sauerstoffsäure tretenden Körper anführt, nie ganz ausser Uebung gekommen ist (die Formel des schwefelsauren Ammoniaks z. B. NH_3, HO, SO_3 statt $(NH_4)O, SO_3$ zu schreiben), und für die Salze der dem Ammoniak analogen Körper sogar diese Schreibart die in der Regel angewendete ist. Ebenso schreibt man die Formeln der aus Ammoniak und einer Wasserstoffsäure entstehenden Salze häufig der älteren Ansicht, dass diese Körper als Bestandtheile in den Salzen enthalten seien, entsprechend, statt das als das Richtigere doch allgemein Anerkannte auszudrücken, dass das Ammoniak durch den Wasserstoff der Wasserstoffsäure zu Ammonium wird und dieses sich mit dem salzbildenden Bestandtheil der Wasserstoffsäure zu Salz vereinigt (die Formel des Salmiaks wird häufig NH_3, HCl statt $(NH_4)Cl$ geschrieben) *).

*) Das Ammoniak NH_3 ist streng genommen keine Basis, kann aber durch Aufnahme der Elemente des Wassers HO eine basische Atomgruppe $(NH_4)O$ bilden, in welcher durch salzbildende Substanzen vertretbarer Sauerstoff enthalten ist. Ganz entsprechend ist nach der S. 808 f. erörterten Wasserstoffsäurentheorie (an welche wir hier nochmals erinnern, da sie innerhalb eines gewissen Kreises von Thatsachen die Beziehungen und den Zusammenhang zu erkennen wesentlich erleichtert) die sogenannte wasserfreie Schwefelsäure SO_3 keine Säure, kann aber durch Aufnahme der Elemente des Wassers OH zu einer Säure $(SO_4)H$ werden, nämlich zu einer Atomgruppe, in welcher durch Metalle vertretbarer Wasserstoff enthalten ist. Wenn sogenannte wasserfreie Schwefelsäure sich mit wasserfreiem Baryt vereinigt, wäre nach der Wasserstoffsäurentheorie eine Zersetzung des Baryts und Bildung von SO_4 anzunehmen $(SO_3 + BaO = (SO_4)Ba)$, ebenso wie bei der Vereinigung von Ammoniak und Chlorwasserstoff eine Zersetzung des letzteren und Bildung von NH_4 anzunehmen ist $(NH_3 + HCl = (NH_4)Cl)$. — Bei weitem die meisten organischen Basen verhalten sich dem Ammoniak entsprechend, sind für sich dargestellt streng genommen keine Basen, d. h. vereinigen sich nicht geradezu mit wasserfreien Sauerstoffsäuren zu Salzen, sondern sind Körper, welche die Fähigkeit haben, unter Aufnahme der Elemente des Wassers basische Atomgruppen zu bilden (es ist üblich, in den Formeln der Salze dieses Wasser gesondert oder, an die Wasserstoffsäurentheorie erinnernd, zu der Säure zu schreiben); nur mit Wasserstoffsäuren vereinigen sie sich, gerade wie das Ammoniak, geradezu zu Salzen. Das Brucin (vergl. S. 650 f.) für sich ist $C_{46}H_{26}N_2O_8$; die Formeln des normalen schwefelsauren Salzes, eines sauren gewöhnlich-phosphorsauren Salzes (worin die zur Constitution des Salzes

Es hatte hiermit eine für die organische Chemie höchst wichtige Betrachtungsweise Befestigung gewonnen: in einer Reihe von Verbindungen eine bestimmte Atomgruppe als näheren Bestandtheil, welcher einem unzerlegbaren Körper in analogen Verbindungen durch ähnliches chemisches Verhalten entspreche, anzunehmen, wenn auch jene Atomgruppe nicht für sich selbst darstellbar ist. Solche Annahmen — darauf nur gestützt, dass man für ganze Reihen unter sich zusammenhängender Verbindungen aufsuchte, welche Atomgruppen darin constant vorkommen und für sie charakteristisch sind, und durch welche Betrachtungsweise die grösste Analogie in den Formeln mit den bezüglich ihrer Constitution als genauer bekannt angesehenen ähnlichen unorganischen Verbindungen sich ergebe — wurden bald mehrere in der organischen Chemie gemacht. — Von dem Alkohol leitet sich z. B. eine Reihe von Verbindungen ab, welche alle dadurch charakterisirt sind, dass sich aus ihnen wiederum Alkohol darstellen lässt; diese Verbindungen lassen sich bezüglich vieler ihrer Bildungs- und Zersetzungsweisen leicht übersehen und zeigen, wie in Einzelnheiten ihres chemischen Verhaltens, auch in der ihnen beigelegten Constitution Analogie mit unorganischen Verbindungen, wenn man für sie annimmt, in ihnen sei eine einem Metall sich ähnlich verhaltende Atomgruppe, das als Aethyl bezeichnete Radical $C_4H_5 = Ae$, enthalten; nach dieser Annahme haben z. B. (wenn die gebräuchlichere Sauerstoffsäurentheorie zu Grunde gelegt und die Schwefelsäure als einbasische Säure betrachtet wird) folgende Verbindungen die beigesetzte rationelle Formel und entsprechen sie Kaliumverbindungen:

	Es wäre	entsprechend
Aethyl	Ae	K
Aether	AeO	KO
Alkohol	AeO, HO	KO, HO
Salzsäureäther	AeCl	KCl
Salpetersäureäther . .	AeO, NO_5	KO, NO_5
Essigsäureäther . . .	$AeO, C_4H_3O_3$	$KO, C_4H_3O_3$
Aetherschwefelsäure	$AeO, SO_3 + HO, SO_3$	$KO, SO_3 + HO, SO_3$
Aetherschwefelsaures Zinkoxyd	$AeO, SO_3 + ZnO, SO_3$	$KO, SO_3 + ZnO, SO_3$

Diese Betrachtungsweise, durch welche in einzelnen der wichtigsten Partien der organischen Chemie grosse Uebersichtlichkeit erzielt, die

---

der dreibasischen Phosphorsäure nöthigen 3 Aeq. Basis durch 2 Aeq. organische Basis und 1 Aeq. basisches Wasser repräsentirt sind) und des salzsauren Salzes sind:

$$C_{46}H_{26}N_2O_8, HO, SO_3 \text{ oder } C_{46}H_{26}N_2O_8, SO_4H;$$
$$2(C_{46}H_{26}N_2O_8, HO), HO, PO_5 \text{ „ } 2\,C_{46}H_{26}N_2O_8, PO_8H_3;$$
$$C_{46}H_{26}N_2O_8, HCl.$$

Auffindung neuer Verbindungen erfolgreich geleitet und das Studium des organischen Theiles der Chemie ungemein erleichtert wurde, fand fast allgemeine Anerkennung. Sie zeigte sich namentlich einer anderen Auffassung der eben angeführten Verbindungen überlegen, nach welcher in diesen nicht der (damals) hypothetische Kohlenwasserstoff C_4H_5, sondern ein darstellbarer Körper, das sogenannte ölbildende Gas C_4H_4 als näherer Bestandtheil angenommen wurde, und diese Verbindungen denen des Ammoniaks analog constituirt sein sollten. Für die letzteren wiederum hielt man dabei an der älteren Ansicht über ihre Constitution fest, dass nämlich in den Ammoniaksalzen der Sauerstoffsäuren Ammoniak und Wasser (nicht Ammoniumoxyd; vergl. S. 830) enthalten sei. Nach dieser, nicht in Geltung gebliebenen Auffassung betrachtete und verglich man:

Oelbildendes Gas	C_4H_4	mit	NH_3
Aether . . . . als	C_4H_4, HO		
Alkohol . . . . „	C_4H_4, 2HO		
Salzsäureäther . . . . „	C_4H_4, HCl	„	NH_3, HCl
Essigsäureäther . . . „	C_4H_4, HO, $C_4H_3O_3$	„	NH_3, HO, $C_4H_3O_3$

u. s. w.

Die letztere Auffassungsweise blieb nicht in Geltung, weil sie die Analogien, auf die sie sich stützte, weniger vollständig durchführen konnte, weil für die Ammoniaksalze selbst eine andere Betrachtungsweise (in ihnen Ammonium NH_4 als näheren Bestandtheil anzunehmen) immer mehr anerkannt wurde, die dann in ihren Consequenzen für die von dem Alkohol sich ableitenden Verbindungen zu der Annahme des Aethyls führen musste, und hauptsächlich, weil man es früher als bewiesen betrachtete, dass sich aus ölbildendem Gas C_4H_4 nicht wieder Alkohol $C_4H_6O_2$ regeneriren lasse*), und es hiernach unzulässig schien, ersteres als näheren Bestandtheil in dem letzteren anzunehmen.

Als der Charakter eines zusammengesetzten Radicals, und als die Gründe abgebend, auf welche hin man ein solches annehmen zu können glaubte, stellt sich nach den vorhergehenden beispielsweisen Erörterungen Folgendes heraus. Ein zusammengesetztes Radical ist ein Complex von Atomen, welcher fähig ist, in Verbindungen einzugehen, welcher bei nicht allzutief eingreifenden Zersetzungen dieser Verbindungen, einem Elemente analog, in neue Verbindungen übergeht, und welcher allen seinen Verbindungen einen bestimmten Charakter mittheilt, wie z. B., dass aus allen Eine bestimmte Substanz sich darstellen lasse.

Zu dem durch seine Isolirbarkeit wie durch sein chemisches Verhalten ausser Zweifel gestellten zusammengesetzten Radical Cyan C_2N kamen also, hauptsächlich in der organischen Chemie, nun noch andere, welche durch das Verhalten ihrer Verbindungen und die Analogien der-

*) Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Regeneration des Alkohols aus ölbildendem Gas allerdings möglich ist.

selben mit unorganischen Verbindungen als nachgewiesen betrachtet wurden; so das Ammonium NH_4, das Aethyl C_4H_5 und andere, aus dem Studium anderer Alkoholarten erschlossene Radicale. Man fand z. B., dass aus dem Holzgeist $C_2H_4O_2$ sich ganz entsprechende Verbindungen ableiten wie aus dem Alkohol $C_4H_6O_2$, und man nahm, wie in dem letzteren ein Radical Aethyl C_4H_5, so in dem ersteren ein Radical Methyl C_2H_3 an; die grosse Uebereinstimmung in dem Verhalten der in gleicher Weise aus dem Alkohol und aus dem Holzgeist sich ableitenden entsprechenden Verbindungen fand einen einfachen Ausdruck in der Auffassung, dass die zusammengesetzten Radicale Aethyl und Methyl ebenso einen ähnlichen chemischen Einfluss auf ihre Verbindungen ausüben, wie es z. B. die unzerlegbaren Körper Baryum und Strontium thun. — In den organischen Säuren nahm man, gestützt auf ihre Analogien mit unorganischen Säuren und an die ersten Vermuthungen der Existenz zusammengesetzter Radicale (vergl. S. 829) anknüpfend, solche an. Die Essigsäure (im hypothetisch-trocknen Zustand, wie sie mit Basen in wasserfreien Salzen vereinigt ist) $C_4H_3O_3$ verglich man mit der Schwefelsäure SO_3 und nahm, dem Radical Schwefel in der letzteren entsprechend, ein zusammengesetztes Radical C_4H_3 in der ersteren an; ebenso verfuhr man für andere organische Säuren. Wie man die chemische Aehnlichkeit der Schwefelsäure SO_3 und der Selensäure SeO_3 dadurch erklärte, dass in ihnen einen ähnlichen chemischen Einfluss ausübende einfache Radicale, S und Se, enthalten seien, erklärte man auch das in vielen Fällen ähnliche Verhalten von Ameisensäure C_2HO_3 und Essigsäure $C_4H_3O_3$ in der Art, dass in ihnen einen ähnlichen chemischen Einfluss ausübende zusammengesetzte Radicale, (C_2H) und (C_4H_3), enthalten seien. Auf die so erschlossenen Säureradicale bezog man dann von anderen Verbindungen, was nach Zusammensetzung und chemischem Verhalten darauf beziehbar war; das Aldehyd $C_4H_4O_2$ betrachtete man z. B. als das Hydrat eines niedrigeren Oxydes des in der Essigsäure enthaltenen Radicals, als $(C_4H_3)O, HO$, und damit stand im Einklang, dass es bei Einwirkung von Sauerstoff zu freier Essigsäure wird, die als das Hydrat des höheren Oxydes, als $(C_4H_3)O_3, HO$ betrachtet wurde.

Diese Betrachtungsweise genügte, für das verschiedene chemische Verhalten gleich zusammengesetzter Körper eine Erklärung zu geben. S. 701 wurde z. B. besprochen, dass Buttersäure, essigsaures Aethyl und propionsaures Methyl bei verschiedenen chemischen Eigenschaften doch die Formel $C_8H_8O_4$ gemeinsam haben; die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften wird ausgedrückt durch die ihnen von der Radicaltheorie beigelegten rationellen Formeln:

Buttersäure	Essigsaures Aethyl	Propionsaures Methyl
$(C_8H_7)O_3, HO$	$(C_4H_3)O_3, (C_4H_5)O$	$(C_6H_5)O_3, (C_2H_3)O$

Viele Chemiker beurtheilten in der eben angegebenen Weise die Constitution aller organischen Säuren, nahmen stets das in ihnen (in dem

sogenannten hypothetisch-wasserfreien Zustand) mit Sauerstoff Verbundene für das Radical der Säure, und betrachteten z. B. dem entsprechend auch die Benzoësäure (deren wasserfreie Salze die allgemeine Formel $C_{14} H_5 O_3$, RO haben) als $(C_{14} H_5) O_3$. Andere Chemiker, welche weniger die Unterordnung aller Säuren unter Eine systematische Auffassung als den einfachsten Ausdruck der Beziehungen zwischen jeder Säure und den mit ihr in offenbarem Zusammenhang stehenden Substanzen im Auge hatten, erkannten hingegen die Existenz sauerstoffhaltiger Radicale als möglich an; da Benzoësäure, im freien Zustand $C_{14} H_5 O_3$, HO, z. B. durch Einwirkung von Sauerstoff auf Bittermandelöl $C_{14} H_6 O_2$ entsteht und letzteres durch Chlor unter Entwickelung von Chlorwasserstoff zu einer Verbindung $C_{14} H_5 O_2 Cl$ wird, die bei Einwirkung von Wasser Benzoësäure neben Chlorwasserstoff giebt: so bezeichneten sie die in jeder dieser Verbindungen enthaltene Atomgruppe $C_{14} H_5 O_2$ als ein Radical Benzoyl = Bz, betrachteten die freie Benzoësäure als BzO, HO, das Bittermandelöl als BzH, die aus diesem bei Einwirkung von Chlor entstehende Verbindung als BzCl, welche Auffassung den einfachsten Ausdruck für die angeführten Umsetzungen zulässt.

In der Art, wie im Vorstehenden angegeben wurde, hatte sich die Radicaltheorie bis etwa zum Jahre 1835 entwickelt. — So unbestreitbar der Nutzen war, welchen die Wissenschaft von der Radicaltheorie zog, indem diese eine grosse Menge von organischen Verbindungen in der einfachsten Weise, nach dem Muster der unorganischen Verbindungen, classificiren konnte, so erhoben sich doch auch Zweifel an ihrer Zulässigkeit. Diese Zweifel stützten sich theilweise darauf, dass die Mehrzahl der angenommenen zusammengesetzten Radicale nicht für sich dargestellt war; als später Substanzen von der Zusammensetzung einiger früher nur hypothetisch erschlossener Radicale wirklich dargestellt wurden, vermisste man an ihnen das chemische Verhalten, die Verbindungsfähigkeit mit anderen Körpern, die man von ihnen erwartet hatte. Man machte ferner der Radicaltheorie den Einwurf, dass die organischen Verbindungen nicht das chemische Verhalten zeigen, welches die ihnen beigelegte Constitution doch andeute; so z. B., dass viele Verbindungen von Chlor mit Alkoholradicalen (Aethyl, Methyl u. a.) nicht sofort, den unorganischen Chlorverbindungen entsprechend, durch Silbersalze zerlegt werden, dass Aether bei seiner Lösung in Wasser nicht sofort Alkohol bilde, u. a. — Die meisten dieser Einwürfe waren nicht stichhaltig. Die Verbindungsfähigkeit eines Elementes ist nicht etwas unter allen Umständen in gleicher Weise sich Aeusserndes (Phosphor in der rothen Modification geht unter Umständen Verbindungen nicht ein, unter welchen gewöhnlicher Phosphor leicht Verbindungen bildet; Antimon, welches durch Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur so leicht angegriffen wird, bleibt in Berührung mit flüssigem Chlor bei sehr niedriger Temperatur unverändert); daraus, dass eine als Radical betrachtete Verbindung im freien Zustand abgeschieden dann nicht ganz in der

Weise Verbindungen eingehe, wie man es vermuthet hatte, war nicht sofort der Schluss zu ziehen, sie sei überhaupt unfähig, Verbindungen zu bilden. Zudem wurde eine Gruppe metallhaltiger Körper bekannt, welche, obgleich sehr zusammengesetzt, doch das Verhalten unzerlegbarer Körper vollkommen nachahmen und unzweifelhaft als zusammengesetzte Radicale zu betrachten sind; der am frühesten nachgewiesene dieser Körper, Kakodyl $C_4H_6As = Kd$, bildet z. B. ein Oxyd KdO, eine Säure KdO_3, HO (im freien Zustand), Chlorverbindungen KdCl und $KdCl_3$, Schwefelverbindungen KdS, KdS_2 und KdS_3, und diese Verbindungen verhalten sich in den meisten Beziehungen wie solche, die an der Stelle von Kd ein unzerlegbares Metall enthalten. In Beziehung darauf, dass die organischen Verbindungen nicht immer diejenigen Zerlegungen bei Einwirkung anderer Körper ergeben, welche man an den entsprechenden unorganischen Verbindungen zu sehen gewohnt war, ist zu beachten, dass auch aus einigen unorganischen Chlorverbindungen das Chlor durch Silberlösung und aus einigen schwefelsäurehaltigen Verbindungen diese Säure durch Barytlösung nicht oder nur unvollständig ausgefällt wird. Der Einwurf, dass bei der Lösung gewisser organischer Substanzen in Wasser nicht sofort die von der Radicaltheorie als Hydrate der ersteren betrachteten Substanzen entstehen, beruhte auf der Vernachlässigung des im Vorhergehenden wiederholt (S. 609 und S. 813) hervorgehobenen Umstandes, dass ein Unterschied darin liegt, ob ein Körper sich mit Wasser nach veränderlichen Verhältnissen oder inniger nach bestimmten Proportionen verbindet, und bei demselben Körper Beides stattfinden kann.

Ein gewichtigerer Einwurf gegen die Radicaltheorie war die Behauptung, die erstere sei überhaupt unzureichend, die organischen Verbindungen befriedigend zu classificiren und die Analogien in ihrem Verhalten auszudrücken. Namentlich von 1834 an wurden zur Unterstützung dieser Behauptung Thatsachen zusammengestellt; auf die Anführung einiger derselben und die theoretischen Folgerungen, die man daraus zog, ist in dem Folgenden etwas genauer einzugehen.

Die Radicaltheorie hatte bei ihrer Ausbildung bis dahin sich im Wesentlichen der elektrochemischen Ansicht (vergl. S. 674 f.) angeschlossen. Dieser Ansicht entsprechend wurden alle Verbindungen, die organischen wie die unorganischen, als binäre betrachtet, als zwei nähere Bestandtheile, einen elektropositiveren und einen elektronegativeren, einschliessend; dem Qualitativen der Elemente, ob diese elektropositivere oder elektronegativere seien, wurde von vielen Chemikern eine überwiegende Bedeutsamkeit für die Beurtheilung der rationellen Constitution der chemischen Verbindungen beilegt. Wenn auch z. B. einzelne Chemiker die Existenz sauerstoffhaltiger Radicale annahmen (vergl. S. 834), läugneten andere, gerade auf die elektrochemischen Ansichten gestützt, dass der so elektronegative Sauerstoff sich mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu einem wie ein Element sich verhaltenden Körper, zu einem als

Radical fungirenden Atomencomplex vereinigen könne. Die letzteren Chemiker betrachteten im Allgemeinen alle einfacheren sauerstoffhaltigen organischen Substanzen als Oxyde, den darin enthaltenen Sauerstoff geradezu als den negativen, den Rest von Bestandtheilen (Kohlenstoff und Wasserstoff) als den positiven näheren Bestandtheil. Das in einer Verbindung enthaltene Chlor wurde im Allgemeinen als ein näherer, als der elektronegative Bestandtheil betrachtet. Von dem Chlor glaubte man, dass es nur einen gleichfalls elektronegativen Körper in organischen Verbindungen vertreten könne, den Sauerstoff z. B.; Sauerstoff und Chlor gemeinsam enthaltende organische Verbindungen betrachtete man als Oxychloride, den Sauerstoff und das Chlor in ihnen als gemeinsam den elektronegativen Bestandtheil bildend. Wasserstoff und Chlor wurden aber als elektrochemisch so entgegengesetzte Substanzen angesehen, dass eine Vertretung derselben untereinander, mit Beibehaltung des chemischen Charakters der Verbindung, als unmöglich erschien.

Es wurden nun, in rasch zunehmender Menge, Thatsachen bekannt, welche darlegten, dass Chlor, Brom und ähnliche Elemente, wie auch zusammengesetzte Körper, den Wasserstoff organischer Verbindungen vertreten können, ohne dass der chemische Charakter derselben dabei so verändert wird, wie es nach der Auffassung der Radicaltheorie von dem Gesichtspunkt der elektrochemischen Ansichten aus zu erwarten gewesen wäre.

Bei Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Essigsäure $C_4H_4O_4$ im directen Sonnenlicht werden 3 At. Wasserstoff durch 3 At. Chlor ersetzt; es entsteht eine neue Säure, die Chloressigsäure $C_4Cl_3HO_4$. Diese Säure verhält sich der Essigsäure in vielen Beziehungen ähnlich. $C_4Cl_3HO_4$ sättigt dieselbe Menge Basis wie $C_4H_4O_4$. Bei der Zersetzung beider Säuren durch dieselben Agentien bilden sich in vielen Fällen analoge Producte; bei der Zersetzung durch überschüssiges Alkali zerfällt z. B. die Essigsäure zu $2\,CO_2$ und C_2H_4 (Sumpfgas), die Chloressigsäure zu $2\,CO_2$ und C_2HCl_3 (Chloroform, das sich als Sumpfgas betrachten lässt, in welchem 3 H durch 3 Cl ersetzt sind). Durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird endlich die Chloressigsäure wiederum zu gewöhnlicher Essigsäure umgewandelt. — Dass das Chlor in der Chloressigsäure und der (durch Chlor vertretbare) Wasserstoff in der gewöhnlichen Essigsäure, der diesen Elementen beigelegten Unähnlichkeit in elektrochemischer Beziehung ungeachtet, eine ähnliche Rolle bezüglich der Constitution dieser Verbindungen spielen, sofern diese Verbindungen selbst sich in so hohem Grade analog verhalten, ist unzweifelhaft.

In der durch Vereinigung von Chlor mit ölbildendem Gas (Aethylen) C_4H_4 entstehenden Verbindung $C_4H_4Cl_2$, dem sogenannten Oel des ölbildenden Gases (Chloräthylen), kann, in dem Maasse als die Einwirkung des Chlors fortgesetzt und durch Sonnenlicht unterstützt wird, ein Atom Wasserstoff nach dem anderen durch Chlor ersetzt werden. Es entstehen nacheinander die Verbindungen:

$C_4H_4Cl_2$; $C_4H_3Cl_3$; $C_4H_2Cl_4$; C_4HCl_5,

bis sich zuletzt C_4Cl_6 bildet. Diese Verbindungen verhalten sich keineswegs wie solche, die etwa die ganze Menge des Chlors als den einen und den Rest der darin enthaltenen Elemente (Kohlenstoff und Wasserstoff) als den anderen näheren Bestandtheil enthalten, sondern 1 At. Chlor ist in ihnen allen in anderer Weise enthalten, als die anderen Chloratome, und die letzteren fungiren, was die Zersetzungen betrifft, ähnlich wie Wasserstoff. Aus allen, eben in Eine Reihe zusammengestellten Verbindungen, sie mögen wenig oder viel Chloratome enthalten, wird z. B. durch die Einwirkung alkoholischer Kalilösung 1 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor, unter Bildung von Chlorkalium, ausgeschieden und es bleibt eine Verbindung, die auf 4 At. Kohlenstoff 4 At. Anderes, durch Wasserstoff und Chlor in wechselndem Verhältniss Repräsentirtes enthält. In dieser Weise entsteht

aus	$C_4H_4Cl_2$	die	Verbindung	C_4H_3Cl
„	$C_4H_3Cl_3$	„	„	$C_4H_2Cl_2$
„	$C_4H_2Cl_4$	„	„	C_4HCl_3
„	$C_4H\ Cl_5$	„	„	C_4Cl_4.

Das Gemeinsame in der Zusammensetzung der letzteren Zersetzungsproducte, der Umstand, dass die darin mit 4 At. Kohlenstoff verbunden bleibenden 4 At. anderer Substanzen in wechselnden Verhältnissen aus Wasserstoff und aus Chlor bestehen können, zeigt, dass Wasserstoff und Chlor allerdings in ähnlicher Weise in einer organischen Verbindung enthalten sein oder dass sie sich ohne Aenderung wesentlicher Eigenschaften der Verbindungen vertreten können.

Das durch Oxydation des Indigblaus mittelst Salpetersäure oder Chromsäure entstehende Isatin $C_{16}H_5NO_4$ wird durch Einwirkung von wässerigem Chlor zu Chlorisatin $C_{16}H_4ClNO_4$; dieses bildet sich auch bei Einwirkung von wässerigem Chlor auf Indigblau, zugleich mit Dichlorisatin $C_{16}H_3Cl_2NO_4$. Das Isatin und die genannten chlorhaltigen Verbindungen, welche 1 oder 2 At. Wasserstoff des Isatins durch Chlor ersetzt enthalten, verhalten sich nun in vielen Beziehungen ganz analog. Durch Einwirkung von heissem wässerigem Kali z. B. entsteht (unter Aufnahme der Elemente von 2 HO):

aus	Isatin $C_{16}H_5NO_4$	Chlorisatin $C_{16}H_4ClNO_4$	Dichlorisatin $C_{16}H_3Cl_2NO_4$
die Säure	$C_{16}H_7NO_6$ Isatinsäure	$C_{16}H_6ClNO_6$ Chlorisatinsäure	$C_{16}H_5Cl_2NO_6$ Dichlorisatin-säure,

welche Säuren sich mit dem Kali (die Isatinsäure z. B. zu $KO, C_{16}H_6NO_5$) vereinigen. — Bei Destillation mit Kalihydrat entsteht (unter gleichzeitiger Zersetzung von 4 HO, Bildung von 4 CO_2 und Freiwerden von 2 H):

aus	Isatin $C_{16}H_5NO_4$	Chlorisatin $C_{16}H_4ClNO_4$	Dichlorisatin $C_{16}H_3Cl_2NO_4$
die Base	$C_{12}H_7N$ Anilin	$C_{12}H_6ClN$ Chloranilin	$C_{12}H_5Cl_2N$ Dichloranilin,

und das Chloranilin — Anilin, in welchem Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist — hat, des Eintretens des als elektronegativ betrachteten Chlors ungeachtet, noch basische Eigenschaften.

Solche Thatsachen lehrten, dass in einer Verbindung Wasserstoff durch Chlor, und ebenso durch diesem ähnliche Elemente, vertreten werden kann, ohne dass die Haupteigenschaften der Verbindung dadurch abgeändert werden. Substitutionsproducte nannte man die aus einer Verbindung durch solche Vertretungen sich ableitenden Substanzen, und schenkte vorzugsweise Beachtung dem Umstand, dass die Substitutionsproducte häufig noch die Haupteigenschaften der ursprünglichen Verbindung haben; unter Haupteigenschaften verstand man den chemischen Charakter im Allgemeinen (sauren oder basischen z. B.) und die Zersetzungsarten (dass Zersetzung durch dieselben Agentien — z. B. die Einwirkung von Alkalien auf Essigsäure und Chloressigsäure, oder auf Isatin, Chlorisatin und Dichlorisatin, in den oben angegebenen Weisen — analoge Producte ergiebt).

Solche Substitutionsproducte entstehen nun nicht allein bei der Vertretung eines Elementes durch ein anderes Element (des Wasserstoffs durch Chlor, Brom o. a.), sondern auch bei Vertretung eines Elementes durch eine Atomgruppe.

Aus dem Benzol $C_{12}H_6$ entsteht durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure das Nitrobenzol $C_{12}H_5NO_4$, das man als durch Ersetzung von 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Untersalpetersäure NO_4 entstanden betrachten kann; durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wird ein weiteres Atom Wasserstoff durch 1 At. Untersalpetersäure ersetzt und Dinitrobenzol $C_{12}H_4N_2O_8 = C_{12}H_4(NO_4)_2$ gebildet. Bei Einwirkung von 6 At. Schwefelwasserstoff auf 1 At. Nitrobenzol oder Dinitrobenzol entstehen (unter gleichzeitiger Bildung von 4 HO und Ausscheidung von 6 S) Basen:

aus	Nitrobenzol $C_{12}H_5(NO_4)$	Dinitrobenzol $C_{12}H_4(NO_4)_2$
die Base	$C_{12}H_7N$ Anilin	$C_{12}H_6(NO_4)N$ Nitranilin.

Das Nitranilin — Anilin, in welchem 1 At. H durch NO_4 vertreten ist — zeigt noch den basischen Charakter des Anilins.

Aus der übergrossen Zahl von Beweisen, welche für die Substitution unter Beibehaltung des chemischen Charakters bekannt geworden sind, möge noch Ein Beispiel angeführt werden. Die Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ wird in dem thierischen Organismus zu Hippursäure $C_{18}H_9NO_6$, und als letztere in dem Harn ausgeschieden. Durch Kochen der Benzoësäure

mit rauchender Salpetersäure wird in ihr 1 At. H durch 1 At. NO_4 ersetzt und es entsteht die Nitrobenzoësäure $C_{14}H_5(NO_4)O_4$. Diese hat noch in dem Grade den chemischen Charakter der Benzoësäure, dass sie in dem Organismus dieselbe Umwandlung erleidet; nach dem Genuss von Nitrobenzoësäure wird im Harn Nitrohippursäure $C_{18}H_8(NO_4)NO_6$ ausgeschieden.

Die Erkenntniss, dass die Haupteigenschaften einer Verbindung noch fortbestehen können, wenn ein in die Zusammensetzung derselben eingehendes Element auch theilweise oder ganz durch ein anderes Element oder durch eine wie ein solches sich verhaltende Atomgruppe ersetzt wird, leitete zu einer der bis dahin in Geltung gewesenen Radicaltheorie entgegengesetzten Ansicht über die Constitution und Classification der organischen Verbindungen. Wie schon bemerkt, hatte die Radicaltheorie bis dahin die Sprache der elektrochemischen Theorie angenommen, alle organischen Verbindungen als aus zwei näheren Bestandtheilen bestehend hingestellt, und jeden dieser, wenn er zerlegbar war, wiederum als binär zusammengesetzt betrachtet; es war der qualitativen Natur, dem sogenanten elektrochemischen Charakter der Elemente ein so grosser Einfluss beigelegt worden, dass man im Allgemeinen annahm, wenn in einer ein organisches Radical enthaltenden Verbindung Chlor oder ein ähnlicher Körper an die Stelle von Wasserstoff im Radical trete, werde nothwendig die bisherige Gruppirung der Atome aufgehoben und eine neue Art Verbindung, mit einem ganz andersartig constituirten Radical, bilde sich. Die Erkenntniss der Substitutionen mit Beibehaltung der chemischen Haupteigenschaften, wofür oben einige Beispiele gegeben wurden, liess von solchen Ansichten abgehen; aber als diese Erkenntniss kam, glaubte man von einigen Seiten zuerst dadurch die ganze Radicaltheorie in Frage gestellt, während doch nur die Ausdrucksweise, in welcher sich die Radicaltheorie bis dahin bewegt hatte, zu berichtigen und der Begriff des organischen Radicals zu erweitern war. — Das Eigentliche der Radicaltheorie — die Einsicht, dass Atomgruppen sich wie chemisch-unzerlegbare Körper bezüglich der Bildung von Verbindungen und bei Zersetzungen derselben verhalten können — war allerdings fast nur in der Sprache der elektrochemischen Ansichten ausgedrückt worden und die Erkenntniss, dass innerhalb einer Verbindung (und also auch innerhalb eines darin enthaltenen Radicals) Substitution des Wasserstoffes durch andere Körper möglich ist, war verhüllt geblieben. Diese Erkenntniss selbst, welche einen wesentlichen Punkt der bis dahin gehegten elektrochemischen Ansichten berichtigte, liess nun zunächst Alles mit elektrochemischen Ansichten in Verbindung Gebrachte bestreiten.

Mit der Begründung der Substitutionstheorie, welche an und für sich nur die eben erwähnte Erkenntniss umfasste, ging Hand in Hand die Bestreitung, dass die Verbindungen, namentlich die organischen, überhaupt binär (aus zwei näheren Bestandtheilen) zusammengesetzt seien, und namentlich, dass sie sich als binäre aus den bisher angenommenen

Radicalen zusammensetzen; mit dem Nachweis, dass die neugefundenen Thatsachen den bis dahin gehegten Ansichten über den Einfluss der elektrochemischen Natur der Elemente auf das Verhalten ihrer Verbindungen widersprechen, glaubte man auch den Beweis geliefert, dass das chemische Verhalten der Verbindungen überhaupt nicht auf der Qualität der darin enthaltenen elementaren Atome, sondern auf der Zahl und der Anordnung derselben beruhe. Auf diese Kriterien hin — die Zahl der in 1 Atom einer Verbindung enthaltenen Atome und die Anordnung derselben, welche letztere man aus dem chemischen Verhalten der Verbindungen zu beurtheilen versuchte — wollte man eine Eintheilung der organischen Verbindungen nach sogenannten Typen gründen, die, entsprechend wie in den beschreibenden Naturwissenschaften, für die einzelnen chemischen Substanzen als Arten angebe, welchen von ihnen solche Aehnlichkeit zukomme, dass sie zu demselben Geschlechte zu rechnen seien, und für die einzelnen Geschlechter von Verbindungen wiederum, welche von ihnen zu derselben Classe oder Familie zu zählen seien. Die organischen Verbindungen sollten, je nach der Anzahl der in 1 Atomgewicht derselben enthaltenen elementaren Atome, in Gruppen getheilt werden, die als Moleculartypen oder mechanische Typen (dem Begriffe der Classen oder Familien entsprechend) bezeichnet wurden; die innerhalb eines und desselben Molecular- oder mechanischen Typus ähnlichen chemischen Charakter zeigenden Verbindungen wurden als zu demselben chemischen Typus (dem Begriff des Geschlechtes entsprechend) gehörig betrachtet, und innerhalb desselben chemischen Typus sollten die einzelnen Verbindungen (als Arten) unterschieden werden. — Jede Verbindung sei als Eine Gruppirung von Atomen zu betrachten, nicht aber (wie es früher und namentlich im Geist der elektrochemischen Ansichten angenommen worden war) als etwas aus zwei Bestandtheilen, die wiederum binär gegliedert sein könnten, Zusammengefügtes. Jede Verbindung sei Ein Bauwerk, aus den elementaren Atomen als Bausteinen zusammengefügt, und während die Glieder eines Molecular- oder mechanischen Typus dadurch charakterisirt seien, dass in ihre Construction eine gleich grosse Anzahl von Bausteinen eingehe, seien die Glieder desselben chemischen Typus nicht nur aus gleichviel Bausteinen, sondern auch in ähnlicher Anordnung der letzteren construirt; die Glieder desselben chemischen Typus seien ähnliche Bauwerke, nicht in Zahl, Form und Anordnung der Bausteine, sondern nur durch theilweise Verschiedenheit des Materials unterschieden. — Zu demselben Molecular- oder mechanischen Typus wurden z. B. gerechnet:

Essigsäure	$C_4H_4O_4$
Chloressigsäure . . .	$C_4Cl_3HO_4$
Alkohol	$C_4H_6O_2$
Mercaptan	$C_4H_6S_2$;

die beiden ersteren Substanzen gehören auch zu einem und demselben

chemischen Typus, und ebenso die beiden letzteren zu einem und demselben, aber von dem vorhergehenden verschiedenen chemischen Typus.

Die Classification nach Typen stellte allerdings viele organische Verbindungen (namentlich durch Substitution von einander sich ableitende), die nach ihren Eigenschaften unzweifelhaft als sich nahe stehende zu betrachten sind, gut zusammen, besser als dies für die Radicaltheorie, auf dem Standpunkte, wo sich diese früher befand, möglich war. Aber viele, ebenso gewiss sich nahe stehende Verbindungen, deren ähnliches chemisches Verhalten in der Classification nach der Radicaltheorie sehr genügende Darstellung fand, kämen nach der eben dargelegten älteren Typentheorie weit auseinander. Wenn die letztere einerseits die Analogie der Essigsäure $C_4 H_4 O_4$ und der Chloressigsäure $C_4 Cl_3 H O_4$ gut repräsentirte, sofern diese Säuren in demselben chemischen Typus Platz fanden, musste sie andererseits so analoge Säuren wie die Ameisensäure $C_2 H_2 O_4$, Essigsäure $C_4 H_4 O_4$, Buttersäure $C_8 H_8 O_4$ u. s. w. in ganz verschiedene Moleculartypen vertheilen und weit auseinanderstellen; für die Analogie dieser Säuren, oder der unter sich so ähnliches Verhalten zeigenden Alkohole (des Holzgeistes $C_2 H_4 O_2$, des Weingeistes $C_4 H_6 O_2$, der im Kartoffelfuselöl enthaltenen Alkoholart $C_{10} H_{12} O_2$) u. a., bot die Classification nach der älteren Typentheorie keinen so einfachen Ausdruck als die Radicaltheorie, welche diese Säuren oder diese Alhohole als gleichartig constituirte Verbindungen ähnlicher Radicale auffasste.

Ebenso unthunlich, wie die Durchführung der Eintheilung der organischen Verbindungen nach Moleculartypen und nach chemischen Typen war die Verwerfung des Begriffs eines organischen Radicals. Dass Atomgruppen bezüglich der Bildung von Verbindungen sich wie unzerlegbare Körper verhalten können, dass die Anwesenheit solcher Atomgruppen bei der Betrachtung der Constitution und bei der Classification der Verbindungen zu beachten und nicht etwa nur die Anzahl der in einem Atom einer Verbindung enthaltenen elementaren Atome zu berücksichtigen sei, war unzweifelhaft. Dass in 1 Atom Benzoësäure $C_{14} H_6 O_4$ 24 und in 1 Atom Nitrobenzoësäure $C_{14} H_5 NO_8$ 28 elementare Atome enthalten sind, konnte nicht hindern, beide als demselben Typus angehörig zu betrachten; man musste in letzterer, als $C_{14} H_5 (NO_4) O_4$ betrachtet, die Untersalpetersäure NO_4 als Wasserstoff vertretend, als die Rolle eines Elementes spielend betrachten. Wenn Essigsäure als $C_4 H_4 O_4$ und essigsaures Salz als $C_4 H_3 Me O_4$ (wo Me, Metall, Wasserstoff der Säure substituire) zusammengestellt wurden, stellte sich der Essigäther $C_8 H_8 O_4$ von selbst nicht etwa zu einem anderen Moleculartypus, sondern in denselben Typus wie die vorhergehenden Verbindungen als essigsaures Aethyl $C_4 H_3 (C_4 H_5) O_4$; die Annahme der Alkoholradicale war kaum abzuweisen. — Auch ein Eingehen auf die Frage, wie die innere Constitution der Verbindungen sei, lag für die Typentheorie nahe; die mehr äusserlichen Kriterien, wieviel elementare Atome in 1 Atom einer Verbindung enthalten seien und welches der chemische Charakter der letz-

teren im Allgemeinen sei, waren für die Betrachtung und Darlegung der Beziehungen, in welchen die verschiedenen Verbindungen zueinander stehen, nicht ausreichend. In der Essigsäure $C_4 H_4 O_4$ können unter Beibehaltung des Charakters als Säure nur 3 Atome Wasserstoff durch andere Körper (Chlor z. B.) ersetzt werden; bei Bildung von Salzen wird in ihr nur 1 Atom Wasserstoff (durch Metall) ersetzt. Hierin lag Grund, den unter Beibehaltung des sauren Charakters ersetzbaren Wasserstoff von dem bei der Salzbildung durch ein Metall, bei der Aetherbildung durch ein Alkoholradical ersetzt werdenden in den Formeln zu unterscheiden; die Schreibart der Formeln:

Essigsäure	Chloressigsäure	Essigs. Kali
$C_4 \begin{matrix} H_3 \\ H \end{matrix} O_4$	$C_4 \begin{matrix} Cl_3 \\ H \end{matrix} O_4$	$C_4 \begin{matrix} H_3 \\ K \end{matrix} O_4$

Essigs. Aethyl	Chloressigs. Aethyl
$C_4 \begin{matrix} H_3 \\ (C_4 H_5) \end{matrix} O_4$	$C_4 \begin{matrix} Cl_3 \\ (C_4 H_5) \end{matrix} O_4$

lag nahe und war nöthig, um die chemische Verschiedenheit isomerer Körper auszudrücken, z. B. der isomeren Verbindungen von der gemeinsamen empirischen Formel $C_8 H_8 O_4$:

Buttersäure	Essigs. Aethyl	Propions. Methyl
$C_8 \begin{matrix} H_7 \\ H \end{matrix} O_4$	$C_4 \begin{matrix} H_3 \\ (C_4 H_5) \end{matrix} O_4$	$C_6 \begin{matrix} H_5 \\ (C_2 H_3) \end{matrix} O_4$

Die Vortheile der Radicaltheorie mit denen der Typentheorie für die Classification der organischen Verbindungen zu verbinden, wurde indess in umfassenderer Weise und mit grösserem Erfolg erst später versucht, als die Existenz zusammengesetzter Radicale unbestritten dastand, neue Erfahrungen die Ansichten über die anzunehmenden organischen Radicale erweitert hatten und der Begriff der chemischen Typen selbst vereinfacht wurde. Der jetzt versuchten Verschmelzung der Radical- und der Typentheorie ging ein anderer Versuch voraus, die organischen Verbindungen bezüglich ihrer Constitution zu betrachten und zu classificiren, welcher die Annahme nicht darstellbarer organischer Radicale möglichst vermeiden und die Constitution der organischen Verbindungen von bekannten Körpern, und nicht von hypothetischen Radicalen, ausgehend darlegen wollte. In der sogenannten K e r n t h e o r i e wurde dies versucht: als Leitpunkte für die Classification möglichst einfache aber darstellbare organische Verbindungen, Kohlenwasserstoffe, zu nehmen, welche gleichsam die Kerne abgeben, an die sich andere Substanzen bei der Bildung zusammengesetzterer Verbindungen anlagern. Den Kernen selbst wurde die Fähigkeit, dass ohne Aenderung ihrer Verbindbarkeit mit den anderen Substanzen der darin enthaltene Wasserstoff durch andere Elemente oder Atomgruppen vertreten werden könne, beigelegt; den verschiedenen Kernen wurde analoges Verhalten oder die Fähigkeit

beigelegt, in derselben Weise andere Substanzen an sich anlagern zu lassen und so analoge Verbindungen zu bilden. Auf diese Art wurde in zweierlei Richtung die Uebersichtlichkeit über chemisch-ähnliche Verbindungen gewahrt: über die Verbindungen, die aus einem gewissen Kern und aus den daraus durch Substitution abgeleiteten Kernen in derselben Weise entstehen, und über die, welche aus verschieden viel elementare Atome in sich enthaltenden Kernen in derselben Weise entstehen. In einer Reihe von Verbindungen, die sich von dem Holzgeist und der Ameisensäure ableiten, wurde z. B. der Kohlenwasserstoff C_2H_2, in einer Reihe von Verbindungen, die sich von dem Weingeist und der Essigsäure ableiten, der Kohlenwasserstoff C_4H_4 als Kern angenommen; das Anlagern von 2 O an einen Kern bedinge die Entstehung aldehydartiger Substanzen, das Anlagern von 4 O die von Säuren, das Anlagern von 2 H und 2 O die von alkoholartigen Substanzen u. s. w.; in den Kernen sei Wasserstoff durch andere Körper (Chlor oder Untersalpetersäure oder Metall z. B.) substituirbar. Eine Substitution des Wasserstoffs durch Kohlenwasserstoffe (die Existenz organischer Radicale) wurde weniger angenommen, wohl aber in ausgedehnterem Maasse für die Erklärung der Bildung und der Constitution zusammengesetzterer Verbindungen der schon früher in der Wissenschaft aufgestellte Begriff der Paarung zu Hülfe genommen: dass nämlich organische mit anderen organischen oder unorganischen Substanzen, unter Ausscheidung von Wasser, Verbindungen eingehen können, welche die charakteristischen Eigenschaften jeder der zusammengetretenen Substanzen nicht mehr zeigen, aber doch bei gewissen Zersetzungen (Spaltungen) unter Wiederaufnahme der Elemente des Wassers die zusammengetretenen Substanzen oder zu ihnen in nächster Beziehung stehende wieder ergeben können. — Wir gehen hier auf eine ausführlichere Darlegung der Kerntheorie und der auf sie gestützten Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen nicht näher ein; späteren Versuchen, die Constitution der Verbindungen zu betrachten und diese zu classificiren, gegenüber haben sich diese Ansichten als weniger einfach und zweckentsprechend herausgestellt, und was der Kerntheorie früher als eigenthümlicher Vortheil für die übersichtliche Betrachtung ganzer Reihen von Verbindungen zukam, ist, mindestens grösstentheils, in die Resultate dieser späteren Versuche mit übergegangen.

Für diese späteren Versuche war es wesentlich unterstützend, dass mit dem Vorschreiten der Wissenschaft neue Anhaltspunkte zur Feststellung der Formeln der Verbindungen sich ergaben.

Für die überwiegend grosse Mehrzahl organischer Verbindungen nahm man wahr, dass (stets die in diesem Buche bisher gebrauchten Atomgewichte der Elemente vorausgesetzt) ihre Formeln nur gerade Anzahlen Kohlenstoffatome enthalten; dass auch die Summen der darin enthaltenen Wasserstoff-, Chlor-, Jod-, Brom-, Untersalpetersäure-,

Stickstoff- und Metallatome gerade Zahlen sind; dass endlich die Summen der darin enthaltenen Atome Sauerstoff und Schwefel gerade Zahlen sind. Diese, häufig als das Gesetz der paaren Atomzahlen bezeichneten, Regelmässigkeiten, deren Prüfung mehrfach, wo früher aufgestellte Formeln ihnen zu widersprechen schienen, zur Berichtigung dieser Formeln leitete, gaben in manchen Fällen Anlass, die Formeln (durch Verdoppelung der bisher gebräuchlichen z. B.) so anzunehmen, dass diese ihnen entsprechen.

Für die überwiegend grosse Mehrzahl organischer Verbindungen ergab sich auch, dass sie im Dampfzustande Condensation auf 4 Volume (vergl. S. 732) zeigen, und man benutzte auch dies als Anhaltspunkt, die Formeln von Verbindungen festzustellen, nämlich sie so anzunehmen, dass sie einer Condensation auf 4 Volume entsprechen.

Es ist beachtungswerth, dass die Formeln, welche mit der letzteren Regelmässigkeit in Uebereinstimmung stehen, auch mit der ersteren in Einklang sind. Die früher für das Aceton angenommene Formel $C_3 H_3 O$ entsprach z. B. keiner der genannten Regelmässigkeiten; die jetzt dafür angenommene $C_6 H_6 O_2$ entspricht beiden. Die Formel des Aethers muss nicht $C_4 H_5 O$, sondern verdoppelt, $C_8 H_{10} O_2$, geschrieben werden, wenn sie einer Condensation auf 4 Volume entsprechen soll, und die letztere (auch nach gewissen Bildungsweisen des Aethers wahrscheinlichere) Formel, nicht die erstere, genügt dem Gesetze der paaren Atomzahlen. Für die aus dem Amylalkohol $C_{10} H_{12} O_2$ durch eine Reihe von Operationen zu erhaltende, als Amyl bezeichnete Verbindung erschien es als zweifelhaft, ob ihre Formel $C_{10} H_{11}$ oder $C_{20} H_{22}$ zu schreiben sei; die letztere, nicht die erstere, entspricht einer Condensation des Dampfes auf 4 Volume und genügt gleichzeitig dem Gesetz der paaren Atomzahlen.

Eine weitere Stütze für die Feststellung der Formeln fand man in den Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften. Bei analogen Körpern, deren Formeln eine Reihe gleichmässig verschiedener Glieder bilden, fand man vielfach, dass auch gewisse physikalische Eigenschaften derselben Glieder regelmässiger Reihen sind. Es gab dies, wenn über die Formeln einiger solcher Verbindungen kein Zweifel war, einen Anhaltspunkt, die streitige Formel einer anderen Verbindung, deren Eigenschaften ihr unter den ersteren ihren Platz anwiesen, festzusetzen. Dafür z. B., dass die Formel des freien Amyls $C_{20} H_{22}$ (und nicht $C_{10} H_{11}$) und ebenso die Formel des aus dem Butylalkohol $C_8 H_{10} O_2$ erhaltenen freien Butyls $C_{16} H_{18}$ (und nicht $C_8 H_9$) sei, konnte kaum mehr ein Zweifel herrschen, als Verbindungen dargestellt und untersucht waren, welchen nur die unten angegebenen Formeln beigelegt werden können und mit welchen doch nach allen Eigenschaften das Butyl und das Amyl in Eine Reihe gehören:

		Siedepunkt	Spec. Gew. bei 0° C.	Dampfdichte
Aethyl-Butyl	$C_{12}H_{14}$	62° C.	0,701	2,97
Aethyl-Amyl	$C_{14}H_{16}$	85°	0,707	3,46
Butyl	$C_{16}H_{18}$	108°	0,706	3,94
Butyl-Amyl	$C_{18}H_{20}$	132°	0,725	4,42
Amyl	$C_{20}H_{22}$	158°	0,741	4,91

Für die Feststellung der Formeln wie für die Erkenntniss der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften war endlich die Wahrnehmung von grösster Wichtigkeit, dass Verbindungen, die in ihrem chemischen Verhalten einen hohen Grad von Analogie zeigen, häufig um gleichviel Kohlenstoff- und Wasserstoffatome verschiedene Formeln besitzen. Man nannte solche Verbindungen, die bei analogem Verhalten um x C_2 H_2 differirende Formeln haben, homologe Substanzen. Je geringer bei solchen Substanzen die Differenz der Formeln ist, um so geringer sind auch die Unterschiede in den Eigenschaften; je grösser die Differenz der Formeln oder der Abstand ist, welcher zwei Glieder homologer Substanzen in derselben Reihe voneinander trennt, eine um so grössere Verschiedenheit zeigt sich auch in den Eigenschaften, so dass zwei weit auseinanderstehende Glieder derselben Reihe für sich betrachtet gänzliche Ungleichheit der Eigenschaften ergeben können (aus den folgenden Beispielen z. B. die Ameisensäure verglichen mit der Stearinsäure), während die Beachtung der zwischenstehenden Glieder einen allmäligen Uebergang zwischen den so verschiedenartigen Eigenschaften und einen deutlichen Zusammenhang in den Eigenschaften aller Glieder nachweist. — Für solche Reihen homologer Substanzen geben einige Beispiele ab:

die Säuren:

Ameisensäure	$C_2H_2O_4$
Essigsäure	$C_4H_4O_2$
Propionsäure	$C_6H_6O_4$
Buttersäure	$C_8H_8O_4$
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$
. . . . . .	. . . . .
Palmitinsäure	$C_{32}H_{32}O_4$
Stearinsäure	$C_{36}H_{36}O_4$

die Alkohole:

Holzgeist	$C_2H_4O_2$
Weingeist	$C_4H_6O_2$
Propylalkohol	$C_6H_8O_2$
Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$
. . . . .	. . . . .
Aethal	$C_{32}H_{34}O_2$

die Kohlenwasserstoffe:

Aethylen	C_4H_4
Propylen	C_6H_6
Butylen	C_8H_8
Amylen	$C_{10}H_{10}$
Oleen	$C_{12}H_{12}$

die Basen:

Anilin	$C_{12}H_7N$
Toluidin	$C_{14}H_9N$
Xylidin	$C_{16}H_{11}N$
Cumidin	$C_{18}H_{13}N$
Cymidin	$C_{20}H_{15}N$.

Welche einfachen Beziehungen zwischen einzelnen physikalischen Eigenschaften und der Zusammensetzung für die Glieder solcher Reihen statthaben, wurde schon S. 753 f. und 761 f. besprochen. — Für die Uebersicht der organischen Verbindungen wurde die Classification nach Reihen von grosser Wichtigkeit. Für die allgemeinere Betrachtung des chemischen Verhaltens erwuchs aus der Erkenntniss und Aufstellung solcher Reihen ein eben so grosser Vortheil, sofern ganze Reihen homologer Verbindungen nun durch allgemeine Formeln (die oben genannten Säuren z. B. als die Säuren $C_n H_n O_4$, die genannten Alkohole als die Alkohole $C_n H_{n+2} O_2$ u. s. w.) repräsentirt werden konnten, und die allen Gliedern derselben Reihe gemeinsamen Zersetzungen und Verbindungen sich nun auch in allgemeinster Weise, und nicht lediglich für specielle Fälle, darlegen liessen (so z. B., dass aus jedem Alkohol $C_n H_{n+2} O_2$ durch Entziehung der Elemente von 2 HO ein Kohlenwasserstoff $C_n H_n$ entsteht; dass die Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$ mit Chlor oder Brom Verbindungen $C_n H_n Cl_2$ oder $C_n H_n Br_2$ bilden; dass jeder Säure $C_n H_n O_4$ ein Amid von der Zusammensetzung $C_n H_{n+1} NO_2$ entspricht, u. s. w.). Es gewann hiermit auch die Erkenntniss der Zusammensetzung vieler Substanzen einen höheren Grad von Sicherheit, da man für die Feststellung der Formel einer einzelnen Substanz oft sich nicht auf die bei der Untersuchung der letzteren erhaltenen speciellen Resultate zu beschränken brauchte, sondern sich auch auf das bezüglich der Zusammensetzung ganzer Gruppen von Körpern Erkannte stützen konnte.

Gleichzeitig mit der Gewinnung neuer Anhaltspunkte für die Feststellung der den einzelnen organischen Verbindungen beizulegenden empirischen Formeln wurden aber auch für die Betrachtung der rationellen Constitution dieser Verbindungen schon früher benutzte Gesichtspunkte noch mehr befestigt und neue gewonnen. Dass Kohlenwasserstoffe sich elementaren Körpern entsprechend verhalten und als häufiger vorkommende nähere Bestandtheile organischer Verbindungen anzusehen seien — dass z. B. die s. g. Alkoholradicale, das Methyl $C_2 H_3$, das Aethyl $C_4 H_5$ u. s. w., in gewissen organischen Verbindungen wirklich als nähere Bestandtheile enthalten seien, den Wasserstoff in anderen vertretend —, war bezweifelt worden, theils weil diese Kohlenwasserstoffe nicht für sich darstellbar waren, theils weil, wo die Radicaltheorie Vertretung von Wasserstoff durch solche Radicale annahm, der chemische Charakter der so entstehenden Verbindung geändert erschien (aus den Säuren z. B., wenn ihre Zusammensetzung so abgeändert wurde, dass man Ersetzung von Wasserstoff in ihnen durch ein Alkoholradical annehmen konnte, Verbindungen von einem ganz anderen und besonderen chemischen Charakter, Aetherarten, entstehen). Aber es wurden nun Thatsachen bekannt, die die Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch solche Radicale unter Beibehaltung des chemischen Charakters und damit die Existenz der kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Radicale ebenso bestimmt darthaten.

wie die Substitution von Untersalpetersäure an die Stelle von Wasserstoff unter Beibehaltung des chemischen Charakters (in der Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ z. B. unter Bildung von Nitrobenzoësäure $C_{14}H_5(NO_4)O_4$, oder in dem Anilin $C_{12}H_7N$ unter Bildung von Nitranilin $C_{12}H_6(NO_4)N$) die Untersalpetersäure NO_4 als ein Radical hatte anerkennen lassen. Die Entdeckung, dass in dem Ammoniak H_3N ein Wasserstoffatom nach dem anderen durch Alkoholradicale ersetzbar sei (z. B. im Aethylamin $H_2(C_4H_5)N$, im Diäthylamin $H(C_4H_5)_2N$, im Triäthylamin $(C_4H_5)_3N$), und zwar unter Fortdauer des basischen Charakters der Verbindungen, war von grossem Einfluss für die allgemeinere Annahme der Existenz aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehender Radicale, und auch die Isolirung der letzteren wurde später bewerkstelligt.

Fortgesetzte Untersuchungen des chemischen Verhaltens führten endlich dazu, für die Constitution ganzer Gruppen wichtiger Verbindungen schon früher ausgesprochene Annahmen in weiterem Umfange anerkennen zu lassen, und so in die Betrachtung der Constitution und damit in die Classification grössere Einheit zu bringen. Die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale in organischen Säuren (vergl. S. 834) wurde z. B. wesentlich verallgemeinert durch die Wahrnehmung, dass bei gewissen Einwirkungen einiger Chlorverbindungen u. a. ein Theil des Sauerstoffs in einer organischen Säure oder einem Salze derselben in einer anderen Form austritt, als ein anderer Theil des Sauerstoffs. Dafür z. B., dass essigsaures Natron mit Phosphoroxychlorid neben phosphorsaurem Natron eine Verbindung $C_4H_3O_2Cl$ giebt (entsprechend dem Schema: $3\,C_4H_3NaO_4 + PO_2Cl_3 = Na_3PO_8 + 3\,C_4H_3O_2Cl$) und dass diese letztere Verbindung bei Einwirkung auf Wasser wieder zu Essigsäure wird, wie für eine Reihe anderer Vorgänge, fand man den einfachsten Ausdruck in der Annahme, in der Essigsäure $C_4H_4O_4$ sei (analog wie früher in der Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ ein Radical $C_{14}H_5O_2$ angenommen worden war) ein sauerstoffhaltiges Radical $C_4H_3O_2$ enthalten; es ist dies eine Atomgruppe, welche factisch aus der Essigsäure heraus in andere Verbindungen übergeführt und aus den letzteren wiederum in die Form von Essigsäure zurückgeführt werden kann.

Jene Anhaltspunkte, die für die Feststellung der Formeln der Verbindungen gewonnen wurden — namentlich die Erkenntniss, es seien die Formeln der organischen Verbindungen so zu schreiben, dass die dadurch repräsentirten Quantitäten der Substanzen im Gas- oder Dampfzustande gleich grosse Räume erfüllen (dass die Formeln gleiche Condensation im Gas- oder Dampfzustande ausdrücken) —, und jene Erweiterungen in den Ansichten über die organischen Radicale — dass ausser den aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten, namentlich in den Alkoholen und vielen von diesen sich ableitenden Verbindungen anzunehmenden Radicalen auch sauerstoffhaltige, namentlich in den organischen Säuren, anzunehmen seien —, ermöglichten die Aufstellung einer

von vielen Chemikern jetzt getheilten Ansicht über die Constitution und die zweckmässigste Classification des grössten Theiles der organischen Verbindungen. Diese Ansicht, die **neuere Typentheorie**, suchte die Vortheile der Radicaltheorie mit denen der Typentheorie zu verbinden, und gleichzeitig mit der Classification nach Typen auch die in der organischen Chemie so durchgreifende Classification nach Reihen analoger Körper zu ermöglichen; es gelang ihr dies, indem der Begriff des chemischen Typus jetzt umfassender und zugleich einfacher hingestellt wurde, als er ursprünglich (vergl. S. 840) ausgesprochen worden war. Unter Substanzen, die demselben Typus zuzurechnen seien, werden jetzt Körper verstanden, welche dieselbe Zahl näherer Bestandtheile, in derselben Weise zusammengeordnet, in sich enthalten; die näheren Bestandtheile können unzerlegbare (Elemente) oder zerlegbare (zusammengesetzte Radicale) sein. Die Benennung der Typen geschieht nach der einfachsten oder einer der einfachsten, nur unzerlegbare nähere Bestandtheile in sich enthaltenden Verbindungen. Für diese einfachsten, gewöhnlich der unorganischen Chemie zugerechneten Verbindungen werden gleichfalls die Formeln so angenommen, dass sie einer Condensation auf 4 Volume entsprechen (dass die dadurch ausgedrückten Mengen Substanz im Gas- oder Dampfzustande den 4fachen Raum erfüllen, wie die durch O ausgedrückte Menge Sauerstoffgas); und eine Rechtfertigung dafür, dem entsprechend die Formel des freien Wasserstoffs H_2 oder die des Wassers H_2O_2 zu schreiben, fand man in der Wahrnehmung, dass bei den Veränderungen organischer Substanzen, bei welchen Wasserstoff oder Wasser als Einwirkendes oder Ausgeschiedenes in Betracht kommt, so weit sich mit Sicherheit ermessen lässt, im Allgemeinen nicht durch H oder HO, sondern durch H_2 oder H_2O_2 oder Multipla hiervon auszudrückende Quantitäten einwirken oder austreten.

Folgende Beispiele mögen innerhalb der dieser Schrift gesteckten Grenzen zeigen, wie sich eine grosse Zahl organischer Verbindungen unter die am häufigsten vorkommenden Typen — den Wasser-, den Wasserstoff-*) und den Ammoniaktypus — ordnet, und zugleich eine Andeutung geben, wie man unorganische Verbindungen unter einen gemeinschaftlichen Ueberblick mit organischen zu bringen versuchte.

*) Man hat als verschiedene Typen den Wasserstofftypus $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ und den Chlorwasserstofftypus $\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}$ unterschieden, welche indess bezüglich der Anordnung der constituirenden Theile hinlänglich viel Uebereinstimmung bieten, um die dahin gehörigen Verbindungen hier zusammenfassen zu lassen.

Verbindungen von dem Typus Wasser $H_2O_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O_2$ Kalihydrat	$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$ Holzgeist	$\left.\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Phenol	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2$ Essigsaures Ammoniak	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$ Essigsaures Kali	$\left.\begin{matrix}NO_4\\K\end{matrix}\right\}O_2$ Salpetersaures Kali	$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Ameisensäure	$\left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Salpetersäure
$\left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2$ Ammonium-oxydhydrat	$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Weingeist	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Methyl-Aethyl-Aether	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$ Essigsaures Methyl	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Benzoësaures Aethyl	$\left.\begin{matrix}NO_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Salpetersaures Aethyl	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Essigsäure	$\left.\begin{matrix}C_4Cl_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Chloressigsäure
$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O_2$ Kali	$\left.\begin{matrix}K\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Aether-Kali	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Aether	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Essigsaures Aethyl	$\left.\begin{matrix}C_4Cl_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Chloressigsaures Aethyl	$\left.\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Cyansaures Aethyl	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Wasserfreie Essigsäure	$\left.\begin{matrix}NO_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ Wasserfreie Salpetersäure

Verbindungen von dem Typus Wasserstoff $H_2 = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}$.

$\begin{matrix}H\\C_2H_3\end{matrix}$ Methylwasserstoff	$\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\end{matrix}$ Benzol	$\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}$ Aethyl	$\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}$ Aceton	$\begin{matrix}Cl\\C_4H_5\end{matrix}$ Chloräthyl	$\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\end{matrix}$ Cyanäthyl	$\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}$ Aldehyd	$\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}$ Chlorwasserstoff	$\begin{matrix}Cl\\C_4H_3O_2\end{matrix}$ Chloracetyl	$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$ Chlor

Verbindungen von dem Typus Ammoniak $H_3N = \begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}N$.

$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Anilin	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4(NO_4)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ itranilin	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethylamin	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ Diäthylamin	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ Triäthylamin	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}N$ Dibenzoylphenylamid	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Acetamid	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Benzamid

Die Zahl der Verbindungen, welche sich diesem Classificationsversuche unterordnen, wird eine um so beträchtlichere, da z. B. dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ sich auch die Verbindungen zugesellen, welche Schwefel an der Stelle von Sauerstoff im Wasser enthalten (Schwefelwasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$, Mercaptan $\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$ u. a.), dem Typus Ammoniak Verbindungen, welche Phosphor o. a. an der Stelle des Stickstoffs im Ammoniak enthalten, u. s. w. Man sieht leicht ein, wie die Glieder homologer Reihen und wie analoge Körper, die unter sich nicht homolog sind, nach dieser Betrachtungsweise aufzufassen sind, und wie innerhalb eines und desselben Typus die verschiedenartigsten Verbindungen sich übersichtlich zusammenstellen lassen, je nach der Zahl der Wasserstoffatome, welche in dem als Ausgangspunkt gewählten Körper (dem Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ z. B.) vertreten erscheinen, und je nach der Natur der Elemente oder zusammengesetzten Radicale, welche Wasserstoff in jenem Körper vertreten. In dieser Beziehung mag noch erinnert werden, dass die Radicale, jedoch mit allmäligem Uebergang, sich in der Art verschieden zeigen, dass einige — an die Auffassung der elektrochemischen Theorie erinnernd, als positive bezeichnete — den Wasserstoff des Typus theilweise vertretend der Verbindung mehr basische Eigenschaften ertheilen (so Kalium, Ammonium, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Radicale), während andere — als negative bezeichnete — den Wasserstoff theilweise vertretend den Verbindungen einen mehr sauren Charakter ertheilen oder den basischen Charakter des Typus aufheben (so Cyan, Chlor, die sauerstoffhaltigen zusammengesetzten Radicale); der noch ersetzbare Wasserstoff in den basischen Verbindungen zeigt sich vorzugsweise leicht ersetzbar durch ein negatives, der noch ersetzbare Wasserstoff in den sauren Verbindungen zeigt sich vorzugsweise leicht ersetzbar durch ein positives Element oder zusammengesetztes Radical. Die Verbindungen selbst bezeichnet man, je nach dem Charakter, den ihnen das darin enthaltene Element oder zusammengesetzte Radical mittheilt, wohl auch als positive (in der Tabelle S. 849 die links stehenden) oder negative (in der Tabelle die rechts stehenden), oder bei mehr indifferentem Verhalten als intermediäre (die in der Mitte stehenden).

Die oben angegebenen Typen umfassen bei weitem nicht alle Verbindungen; es erschien nothwendig, noch andere Typen anzunehmen, deren Glieder mit Multiplen der oben als Ausgangspunkte aufgeführten Formeln für Wasser, Wasserstoff und Ammoniak vergleichbar seien. Es verband sich hiermit die Annahme von s. g. mehrbasischen Radicalen, von Atomgruppen, deren jede einzelne fähig sei, mehrere Atome Wasserstoff zu vertreten. So wurden u. a. zur Auffassung der zweibasischen Säuren diese auf $2\ H_2O_2 = \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ als Typus bezogen, in welchem

Atomencomplex 2 At. Wasserstoff durch Eine zweibasische Atomgruppe vertreten und 2 At. Wasserstoff durch Metalle oder positive Radicale noch vertretbar seien; und in ähnlicher Weise nahm man in den dreibasischen Säuren, diese auf $3\,H_2O_2 = \left.\begin{array}{l}H_3\\H_3\end{array}\right\}O_6$ als Typus bezogen, dreibasische Radicale an; z. B.

zweibasische Säuren:

$\left.\begin{array}{l}H_2\\H_2\end{array}\right\}O_4$	$\left.\begin{array}{c}S_2O_4\\H_2\end{array}\right\}O_4$	$\left.\begin{array}{c}C_8H_4O_4\\H_2\end{array}\right\}O_4$	$\left.\begin{array}{c}C_8H_4O_8\\H_2\end{array}\right\}O_4$
Typus	Schwefelsäure	Bernsteinsäure	Weinsäure

dreibasische Säuren:

$\left.\begin{array}{l}H_3\\H_3\end{array}\right\}O_6$	$\left.\begin{array}{c}PO_2\\H_3\end{array}\right\}O_6$	$\left.\begin{array}{c}C_{14}HO_8\\H_3\end{array}\right\}O_6$	$\left.\begin{array}{c}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{array}\right\}O_6$
Typus	Phosphorsäure	Mekonsäure	Citronensäure

In ähnlicher Weise stellte man andere Typen durch Vervielfachung der Typen H_2 oder H_3N auf; z. B.:

$\begin{array}{c}H_2\\H_2\end{array}$	$\begin{array}{c}S_2O_4\\Cl_2\end{array}$	$\begin{array}{c}C_8H_4O_4\\Cl_2\end{array}$	$\begin{array}{c}H_3\\H_3\end{array}$	$\begin{array}{c}PO_2\\Cl_3\end{array}$
Typus	Chlorschwefelsäure	Chlorsuccinyl	Typus	Phosphoroxychlorid

$\left.\begin{array}{l}H_2\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$	$\left.\begin{array}{c}C_8H_4O_4\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$	$\left.\begin{array}{l}H_3\\H_3\\H_3\end{array}\right\}N_3$	$\left.\begin{array}{c}C_{12}H_5O_8\\H_3\\H_3\end{array}\right\}N_3$
Typus	Succinamid	Typus	Citramid

Weiter nahm man an, auch in den einfachen Typen könne ein mehrbasisches Radical mehrere Atome Wasserstoff vertreten:

$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O_2$	$S_2O_4\}O_2$	$C_8H_4O_4\}O_2$
Typus	Wasserfreie Schwefelsäure	Wasserfreie Bernsteinsäure

$\begin{array}{c}H\\H\end{array}$	S_2O_4	$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{c}C_8H_4O_4\\H\end{array}\right\}N$
Typus	Schweflige Säure	Typus	Succinimid

Es ist hier nicht der Ort, ausführlich die Gründe und die Thatsachen zu erörtern, welche zur Aufstellung dieser verschiedenen Typen führten, und zu betrachten, in wie weit jeder der jetzt angenommenen Typen gerechtfertigt erscheint; die Grenzen dieses Lehrbuchs, das nur das Allgemeine und Charakteristische der bezüglich der rationellen Constitution der Verbindungen aufgestellten und zu einiger Geltung gekommenen Ansichten geben soll, würden durch das hierfür nöthige Eingehen in Specialitäten weit überschritten. Nur in Beziehung auf das Allgemeine der eben besprochenen Ansichten und die darin liegende Auffassung gewisser Begriffe, die früher anders genommen wurden, darf hier noch Einiges bemerkt werden.

Es ist namentlich der Begriff des Atomgewichtes, welcher hier anders aufgefasst erscheint als früher, wo man entweder bei Elementen wie bei Verbindungen die Begriffe Atomgewicht und Aequivalentgewicht identificirte, oder wo man selbst einmal glaubte, mehrere Atomgewichte eines Körpers bilden zusammengenommen erst ein Aequivalentgewicht desselben (vergl. S. 726). Jetzt im Gegentheil wird die Ansicht vertheidigt, mehrere Aequivalentgewichte eines und desselben Körpers oder verschiedener Körper können erst das Atomgewicht des Körpers im freien Zustande oder der Verbindung bilden. Dieser neuere Begriff des Atomgewichtes ist von dem des chemischen Aequivalentgewichtes bestimmt verschieden; unter Atomgewicht versteht man, nach den zuletzt besprochenen Ansichten, die Quantität einer Substanz, die durch eine Formel ausgedrückt wird, welche die Beziehungen der Substanz zu anderen Substanzen, ihre Bildungs-, Verbindungs- und Zersetzungsvorgänge und den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften in der einfachsten und consequentesten Weise repräsentirt. Das Atomgewicht einer Substanz im freien Zustande und das Aequivalentgewicht derselben Substanz, was das Eingehen von Verbindungen betrifft, können verschieden sein, und ebenso die Formeln für dieselbe Substanz für diese beiderlei Zustände. Das Aequivalentgewicht des Aethyls wird z. B. noch durch die Formel C_4H_5, die Quantität, welche 1 H in Verbindungen ersetzt, gegeben betrachtet, aber das Atomgewicht des freien Aethyls wird durch die verdoppelte Formel $C_8H_{10} = \frac{C_4H_5}{C_4H_5}$ ausgedrückt, weil die letztere Formel den S. 843 ff. besprochenen Regelmässigkeiten hinsichtlich der Raumerfüllung im gas- oder dampfförmigen Zustande, der paaren Atomzahlen und der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften entspricht. Man nimmt an, 2 Aeq. Aethyl C_4H_5 legen sich bei dem Freiwerden dieses Körpers zu Einem Atom der Verbindung $C_8H_{10} = \frac{C_4H_5}{C_4H_5}$ zusammen, ebenso wie sich 1 Aeq. Aethyl C_4H_5 und 1 Aeq. Butyl C_8H_9 bei gleichzeitigem Freiwerden zu Einem Atom der ganz analogen Verbindung $C_{12}H_{14} = \frac{C_4H_5}{C_8H_9}$ zusammenlegen. Es war die Berücksichtigung der Analogie in der Entstehungsart und in den Eigenschaften, welche hier ein Radical im freien Zustande und eine Verbindung von Radicalen zusammenstellen und in jedem dieser Körper 2 Aeq. Radicale annehmen liess, welche Anschauungsweise allerdings der Bestätigung durch Zersetzungserscheinungen, wobei die ursprünglich vorhandenen und vereinigten Radicale wieder getrennt auftreten, noch entbehrt*).

*) Aus den dem Typus Wasserstoff zugezählten Verbindungen, in welchen zwei kohlenstoffhaltige Radicale angenommen werden, lassen sich nicht oder nur sehr schwierig Verbindungen erhalten, in welchen diese Radicale einzeln enthalten

Der Analogie nach nahm man dann weiter an, auch bei dem Freiwerden des Wasserstoffs, des Chlors, des Cyans u. a. legen sich je 2 gleichartige Aequivalente zusammen, und die Atomgewichte dieser Körper im freien Zustande seien richtiger, als durch H, Cl, C_2N, durch H_2, Cl_2, $(C_2N)_2$ ausgedrückt, welche letzteren Formeln der Condensation auf 4 Volume und dem Gesetze der paaren Atomzahlen entsprechen.

Die Typentheorie hat weiter auszubilden gesucht, was bereits das Ziel der früheren Radicaltheorie (vergl. S. 831 ff.) war: die Atomgruppen herauszufinden, als nähere Bestandtheile der organischen Verbindungen zu betrachten und in den Formeln abgesondert zu schreiben, welche bei vielen Zersetzungen der Verbindungen in die Zersetzungsproducte übergehen und durch deren Annahme sich überhaupt das chemische Verhalten und auch die Bildung der Verbindungen möglichst einfach erklärt. Bezüglich der Existenz einzelner dieser Atomgruppen oder Radicale, der Alkoholradicale z. B., sind jetzt die Ansichten übereinstimmend; bezüglich anderer in der Typentheorie angenommener Radicale (der Existenz der mehrbasischen z. B.), der Betrachtung der Constitution einzelner Verbindungen nach der Typentheorie und des Werths der letzteren für die Chemie überhaupt sind die Ansichten weiter auseinandergehend. — Wie einzelne Radicale selbst wieder aus näheren Bestandtheilen zusammengesetzt sind, ist in der neueren Zeit gleichfalls zu untersuchen begonnen worden. Das Zerfallen mehrerer Säuren, der Essigsäure z. B. (vergl. S. 858), unter gewissen Umständen in zwei verschiedene kohlenstoffhaltige Substanzen hat zu der Ansicht geleitet, in ihnen sei ein Theil des Kohlenstoffs in einem anderen Zustand (in der Essigsäure als Methyl C_2H_3) enthalten, als der andere, und die Bildung solcher Säuren durch Vereinigung des Kohlenstoffs aus ungleichartigen Verbindungen (die Bildung der Essigsäure z. B. durch Einwirkung von wässerigem Kali auf Cyanmethyl $\begin{matrix} C_2N \\ C_2H_3 \end{matrix}$) hat diese Ansicht unterstützt. Wir können auf die weitere Darlegung der Resultate dieser Untersuchungen hier nicht näher eingehen; die Typentheorie an und für sich lässt die Frage, wie die in ihr angenommenen Radicale zusammengesetzt seien, offen.

Die Ansichten derjenigen, welche der neueren Typentheorie zustim-

---

wären. Aus dem Aethyl $C_8H_{10} = \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}$ oder dem Butyl $C_{16}H_{18} = \begin{matrix} C_8H_9 \\ C_8H_9 \end{matrix}$ lassen sich nicht wieder Verbindungen darstellen, welche die Atomgruppen C_4H_5 oder C_8H_9, oder davon mit gleichem Kohlenstoffgehalt sich ableitende, enthielten; aus dem Aethyl-Butyl $C_{12}H_{14} = \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_8H_9 \end{matrix}$ kann keine Verbindung wiedergewonnen werden, welche Aethyl C_4H_5 oder Butyl C_8H_9 enthielte; ebenso bleibt der ganze Kohlenstoffgehalt zusammen, wenn auf Cyanäthyl $\begin{matrix} C_2N \\ C_4H_5 \end{matrix}$ Kali und Wasser einwirken, wo unter Ammoniakentwickelung propionsaures Kali $\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2$ entsteht.

men, sind in der Beantwortung der Frage auseinandergehend, ob die Annahme und Anwendung der verschiedenen Typen nur ein, gleichsam conventionelles, Hülfsmittel sei, die Formeln verschiedener Verbindungen so zu schreiben, dass gewisse Beziehungen zwischen denselben sich deutlicher darlegen lassen, oder ob für die zu verschiedenen Typen gerechneten Verbindungen wirkliche Verschiedenheit der inneren Constitution anzuerkennen sei. Nach der ersteren Ansicht kann man, je nachdem sich einzelne Beziehungen auf die eine oder die andere Art einfacher darlegen, eine und dieselbe Verbindung einmal auf einen und ein andermal auf einen anderen Typus beziehen; nach der letzteren Ansicht darf natürlich dieselbe Verbindung immer nur auf denselben Typus bezogen werden und nach ihr muss man geradezu annehmen, ein und dasselbe Element könne, je nach der Stelle, die es in einer Verbindung annimmt, eine verschiedene Einwirkung auf den chemischen Charakter der Verbindung ausüben.

Nach der ersteren Ansicht kann z. B. das Aldehyd $C_4H_4O_2$ bald auf den Typus Wasserstoff mit der Formel $\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}$, bald auf den Typus Wasser mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$ bezogen werden, oder die Salicylsäure bald als einbasische Säure mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, bald als zweibasische mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ betrachtet und zu Vergleichungen benutzt werden; nach der letzteren Ansicht kann nur die Beziehung auf Einen Typus die richtige sein, und je nach der Stellung des Sauerstoffs in der Verbindung $C_4H_4O_2$, je nachdem er im Radical steht (so dass die Verbindung das Aldehyd $\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}$ ist) oder ausserhalb desselben (so dass die Verbindung eine dem Typus Wasser zugehörige alkoholartige Substanz $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$ wäre), wären zwei isomere Verbindungen von ganz verschiedenem chemischem Charakter denkbar. Die erstere Ansicht hat für sich, dass sie die, niemals mit Sicherheit zu erledigende, Frage über die innere Constitution der Körper von vornherein abweist und dass sie, weil weniger an Consequenz gebunden, mit grösserer Leichtigkeit die verschiedenartigsten und mannigfaltigsten Vergleichungen zum Zweck der Verdeutlichung aller stattfindenden Beziehungen vornehmen kann. Für die letztere Ansicht spricht, dass den zu verschiedenen Typen gerechneten Verbindungen häufig wirklich solche charakteristische Eigenschaften zukommen, um eine Verschiedenheit in der inneren Constitution mit Grund annehmen zu lassen — so z. B. dass die zweibasischen Säuren Eigenthümlichkeiten haben (vergl. S. 822 f.), die für sie eine andere innere Constitution, als die der einbasischen, allerdings andeuten und dann auch dem widersprechen, dass man eine diese Eigen-

thümlichkeiten zeigende Säure auf denselben Typus wie die einbasischen Säuren beziehe —; ferner, dass gewisse Gesetzmässigkeiten in den physikalischen Eigenschaften, die S. 753 ff. angeführten Beziehungen des specifischen Volums zur Zusammensetzung z. B., sich nur für Verbindungen eines und desselben Typus zeigen, und nicht bei Vergleichung von Verbindungen, die verschiedenen Typen angehören.

Die erstere Ansicht (dass eine und dieselbe Verbindung verschiedenen Typen zugerechnet werden könne und es demgemäss statthaft sei, ihr verschiedene rationelle Formeln beizulegen) hat übrigens nur dann nichts Widersinniges, wenn man die Verbindungen lediglich nach ihrem chemischen Verhalten betrachtet und alles Gewicht darauf legt, welche Veränderungen sie bei der Einwirkung chemischer Agentien erleiden und wie die Reactionen möglichst übersichtlich auszudrücken seien. In diesem Sinne genommen involvirt diese Ansicht etwas Thatsächliches, dass nämlich allerdings manche Verbindungen unter verschiedenen Umständen (bei der Einwirkung verschiedener Körper) sich bald analog wie Verbindungen verhalten, die Einem, bald analog wie Verbindungen, die einem anderen Typus angehören, oder dass mindestens dies nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse der Fall zu sein scheint. — Die zweite Ansicht (dass eine und dieselbe Verbindung nur Einem Typus zugerechnet werden dürfe und ihr nur Eine rationelle Formel beizulegen sei) bedarf für die Betrachtung der Verbindungen im freien Zustande, so lange sie sich in diesem befinden, keines Beweises. Für eine Verbindung im freien Zustande, so lange sie in diesem beharrt, ist nur Eine Gleichgewichtslage der darin enthaltenen elementaren Atome in der einmal erfolgten Anordnung zu näheren Bestandtheilen möglich; und dass dies so sein müsse, ist ebenso gewiss, wie alle Versuche, diese Eine richtige rationelle Formel für jede Verbindung zu bestimmen, unsicher sind. Wenn man indess auch anerkennen muss, dass einer Verbindung im freien Zustande (in der Ruhelage) nur Eine rationelle Formel als die richtige zukomme, so kann dabei die Ansicht doch bestehen, bei Zersetzungen (bei der Bewegung der darin enthaltenen Atome) könne eine und dieselbe Verbindung sich bald ähnlich wie eine Verbindung Eines, bald ähnlich wie eine Verbindung eines anderen Typus verhalten. — Begreiflich ist nun, wie man bei ausschliesslicher Berücksichtigung des chemischen Verhaltens zu der Ansicht kommen kann, einer Verbindung seien mit gleichem Recht ganz verschiedene rationelle Formeln beizulegen, während die Betrachtung der Verbindungen im freien und unveränderten Zustand, die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften und ihrer Beziehungen zu der Zusammensetzung, dazu führt, für jede Verbindung nur Eine rationelle Formel anzunehmen und sie nur Einem Typus zuzurechnen. Es ist indessen sogar möglich, dass die Untersuchung verschiedener physikalischer Eigenschaften in dieser Richtung selbst nicht in allen Fällen zu übereinstimmenden Resultaten bezüglich dessen führt, welche unter mehreren Verbindungen einem und demselben Typus zuzurechnen seien.

Auch die Ansicht, Verbindungen, die zu verschiedenen Typen zu rechnen seien, haben eine wirklich verschiedene innere Constitution, was Zahl und Anordnung der sie zusammensetzenden näheren Bestandtheile betrifft, involvirt nicht den Glauben, die Typentheorie repräsentire solche Verschiedenheiten in der ganz richtigen und allein zulässigen Weise; es unterliegt im Gegentheil keinem Zweifel, dass später andere Betrachtungsweisen als vorzüglichere aufgestellt werden*), welche aber, was die Typentheorie an Distinction wirklich verschiedenartig sich verhaltender Verbindungen und an Vortheilen für die Classification und übersichtliche Betrachtung der verschiedenen Verbindungen für sich hat, auch, wenngleich vielleicht in abgeänderter Form und Ausdrucksweise, in sich aufnehmen müssen.

Denn das ist es, was, neben der Nothwendigkeit (vergl. S. 798) die rationelle Constitution der Verbindungen überhaupt in Betracht zu ziehen, die Aufstellung verschiedener Ansichten in dieser Beziehung nicht als ein nutzloses Bemühen mit ephemerem Erfolg und als ein chaotisches Treiben, sondern als eine wirkliche stetige und vortheilhafte Entwickelung der Wissenschaft erscheinen lässt: dass jede der Ansichten, die nacheinander zu einiger Geltung kamen, entweder wirklich für die Ordnung des vorliegenden Materials neue und eigenthümliche Vortheile bot, oder Vortheile von Betrachtungsweisen, die bis dahin widersprechende zu sein scheinen, doch zu vereinigen wusste. Jede Ansicht liess ausserdem die Existenz gewisser Verbindungen voraussehen, deutete an, in welcher Richtung Versuche anzustellen seien, um Verbindungen von gewisser Zusammensetzung hervorzubringen, und veranlasste Untersuchungen, um die Zulässigkeit der Ansicht durch die Darstellung der nach ihr vorauszusehenden Verbindungen zu beweisen; die Aufstellung jeder Ansicht diente so dazu, auch die Summe des empirisch Erkannten vermehren zu lassen. Und wenn im Allgemeinen jede Ansicht zu einer Zeit allzu exclusiv sich zur allein leitenden in der Chemie oder auch nur einer Hauptabtheilung dieser Wissenschaft, der organischen Chemie z. B., erheben wollte und ihren Einfluss weiter auszudehnen suchte, als dem

---

*) Es mag hier nur daran erinnert werden, welchen Werth man vor noch nicht langer Zeit darauf legte (vergl. S. 806 u. 808), wo möglich für alle Salze analoge Constitution anzunehmen, und dass doch nach der Typentheorie Salze, deren Analogie im Grunde nie geleugnet werden konnte, zu ganz verschiedenen Typen gerechnet werden, einige (wie Chlorkalium $\left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right)$ zu dem Typus Wasserstoff $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$, andere zu dem Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ oder Multiplen desselben (salpetersaures Kali $\left.\begin{matrix}NO_4\\K\end{matrix}\right\}O_2$, neutrales schwefelsaures Kali $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\K_2\end{matrix}\right\}O_4$). Die Betrachtungen über die rationelle Constitution können sehr leicht möglicher Weise wiederum eine Richtung einschlagen, wo die Frage über die Gleichartigkeit der Constitution der analogen Salze wieder mehr in den Vordergrund tritt.

Umfang der Thatsachen entsprach, auf welche sie sich zunächst stützen konnte, so muss man erwägen, dass gerade bei einseitiger Verfolgung einer theoretischen Ansicht und der durch sie angeregten praktischen Untersuchungen die Resultate möglichst vollständig erlangt werden, welche der Wissenschaft dauernd bleiben, wenn auch die Einseitigkeit der Richtung erkannt worden ist und andere Richtungen und Gesichtspunkte sich geltend machen. Jede unter den Ansichten, die hier besprochen wurden, hat neues Licht in einzelne Theile der Chemie gebracht und die Aufstellung umfassenderer Ansichten vorbereitet. Aber noch ist keine Betrachtungsweise gewonnen worden, welche die eigenthümlichen Vortheile aller bisher aufgestellten Ansichten gleichmässig in sich vereinigte und mit gleicher Deutlichkeit hervortreten liesse; es ist noch nothwendig, dass man alle die einzelnen Ansichten, die Berechtigung jeder einzelnen und die Erkenntniss, die jede für gewisse Verbindungsgruppen klar machte, besonders studire; so entgegenstehend die einzelnen Betrachtungsweisen oft erscheinen und von so verschiedenen Gesichtspunkten sie in der That oft ausgehen, so lehrreich und in Wirklichkeit gewiss mehr sich ergänzend als widersprechend sind sie alle.

Wir haben oben diejenigen Ansichten über die rationelle Constitution der Verbindungen oder über die Art, wie die Analogien derselben und ihr chemisches Verhalten durch Formeln zu repräsentiren seien, betrachtet, welche nacheinander vorzugsweise die Zustimmung vieler Chemiker erhielten und auf die Schreibart der chemischen Formeln einen verbreiteteren Einfluss ausübten. In allen diesen Ansichten, aber namentlich in den neueren, zeigt sich vorwaltend das Anstreben nach Einem Zweck: diejenigen Atomgruppen in den s. g. rationellen Formeln schon gesondert zu schreiben, welche entweder vertretbar sind, oder welche bei vielen Zersetzungen ausgeschieden werden oder in neue Verbindungen übergehen, oder welche bei der Bildung der Verbindungen in vielen Fällen zur Einwirkung gebracht werden. Das Aufsuchen einer rationellen Schreibart der Formeln hat jetzt, vom rein chemischen Standpunkte aus, wesentlich die Richtung, dass die bei den wichtigsten chemischen (Bildungs- und Zersetzungs-) Vorgängen in Betrachtung kommenden Atome und Atomgruppen in den s. g. rationellen Formeln bereits fertig angedeutet enthalten seien. Man begreift hiernach leicht, dass verschiedene Schreibarten der chemischen Formeln in verschiedenen Fällen als genügende oder als vorzüglichere erscheinen können. Für die Betrachtung, wie essigsaures Natron durch Schwefelsäure zersetzt wird, genügen z. B. vollständig die Anschauungsweisen über die hierbei in Betracht kommenden Substanzen, welche ausgedrückt sind in den Formeln

$$NaO, C_4H_3O_3 + HO, SO_3 = NaO, SO_3 + HO, C_4H_3O_3,$$

oder $$Na, C_4H_3O_4 + H, SO_4 = Na, SO_4 + H, C_4H_3O_4,$$

oder $$C_4H_3NaO_4 + HSO_4 = NaSO_4 + C_4H_4O_4.$$

Für die Betrachtung, wie Phosphoroxychlorid auf essigsaures Natron einwirkt und Chloracetyl neben phosphorsaurem Natron sich bildet, erscheint es hingegen angemessener, weil den Vorgang gleichsam von vornherein andeutend, die Formel des essigsauren Natrons $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2$ und überhaupt die Formeln der hier in Betracht kommenden Substanzen der Typentheorie gemäss zu schreiben:

$$\left.\begin{matrix}PO_2\\Cl_3\end{matrix}\right\} + 3\left(\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2\right) = \left.\begin{matrix}PO_2\\Na_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3\left\{\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right. .$$

Für die Betrachtung endlich, wie das essigsaure Natron in concentrirter wässeriger Lösung durch den elektrischen Strom unter Ausscheidung von Methyl C_2H_3, oder wie es durch Erhitzen mit Natronhydrat unter Ausscheidung von Sumpfgas C_2H_4 = Methylwasserstoff C_2H_3, H zersetzt wird, kann es aus demselben Grunde Vortheile bieten, von vornherein in der Formel der Essigsäure 2 At. Kohlenstoff von den beiden anderen getrennt, oder Methyl als einen in der Essigsäure präexistirenden Bestandtheil zu schreiben; man hat für jene Zersetzungen die Gleichungen gegeben:

$$NaO, (C_2H_3)^\frown C_2O_3 + HO = C_2H_3 + CO_2 + NaO, CO_2 + H;$$
$$NaO, (C_2H_3)^\frown C_2O_3 + NaO, HO = C_2H_3, H + 2(NaO, CO_2).$$

So aufgefasst, ist die Frage nach der besten Ansicht über die rationelle Constitution eine Zweckmässigkeitsfrage. Die beste Ansicht wäre die, welche für die Darlegung aller Beziehungen, aller Bildungs- und Zersetzungsvorgänge einen gleich einfachen Ausdruck böte. Keine der bis jetzt aufgestellten Ansichten leistet dies. Aber unter ihnen ist die eine fähiger, die einen, und eine andere Ansicht ist fähiger, andere Beziehungen und Vorgänge deutlich zu machen, wo denn freilich, was die relative Wichtigkeit der zu deutenden Thatsachen betrifft, die Ansichten der einzelnen Chemiker oft sehr auseinandergehen; eine Ansicht ist fähiger, eine grosse Zahl von Beziehungen und Vorgängen gut auszudrücken, andere sind nur geeignet, für eine kleinere Zahl sich als die zweckmässigeren Ausdrucksweisen zu bewähren. Es kann jetzt kaum noch eine Ansicht als die ausschliesslich richtige und zulässige mit vollster Ueberzeugung gleichsam wie ein Glaubenssatz in Anwendung gebracht und vertheidigt werden; welcher Ansicht man im Allgemeinen den Vorzug giebt und welche verschiedene Ansichten in einzelnen Fällen als die vorzüglicheren anzusehen sind, ist eine Frage, die je nach dem, durch neue Untersuchungen bald nach dieser, bald nach jener Seite sich mehr ausbreitenden Umfang des zu Erklärenden oder je nach den gerade in Betracht zu ziehenden Thatsachen sehr verschieden beantwortet werden kann. Die Ungewissheit, welche von den Ansichten über die rationelle Constitution der Wahrheit am nächsten komme, oder vielmehr die Gewissheit, dass keine die Wahrheit vollständig ausspricht und in allen Fällen anwendbar ist, vermindert aber nicht das Verdienstliche jener Ansichten; man muss

alle kennen und alle, wenn auch theilweise nur provisorischen Hülfsmittel der Verdeutlichung zur Hand haben, will man die Wissenschaft in dem Grad der Ausbildung, den sie erreicht hat, übersehen. Dass für die Darlegung der Wissenschaft und namentlich für die erste Einführung in dieselbe strengeres Festhalten an Einer, als die verbreitetste oder zweckmässigste betrachteten Ansicht geziemt, versteht sich von selbst; hier schien, nachdem in den früheren Abschnitten dieses Buches die im Allgemeinen als die herrschenden noch zu betrachtenden Ansichten vorgetragen waren, eine mehr historische Darlegung einiger der Betrachtungsweisen, die für die rationelle Constitution aufgestellt wurden, angemessen.

Für das ausgedehnte und stets sich erweiternde Gebiet der Chemie hat man sich noch nicht zu einem Standpunkte erhoben, welcher alle auf jenem Gebiete befindlichen Gegenstände in allen ihren Beziehungen gleich deutlich überblicken liesse. Die bis jetzt vorgeschlagenen Betrachtungsweisen gestatten nur oder vorzugsweise den deutlichen Ueberblick über einzelne Partien jenes Gebiets. Die Betrachtungen von verschiedenen Standpunkten zeigen die Gegenstände ungleich deutlich und anders zueinander liegend; sie lassen die verschiedenen Beziehungen derselben zueinander, wie die verschiedenen Partien selbst ungleich scharf hervortreten. Jeder Standpunkt der Betrachtung hat seine eigenthümlichen Vorzüge; dafür, nur Einen Standpunkt als den richtigen oder unter allen Umständen als den am vortheilhaftesten zu benutzenden zu betrachten, liegt kein Grund vor. Dass man nach einer Betrachtungsweise die Existenz gewisser Substanzen voraussagen und die Voraussagung durch Darstellung der Substanzen realisiren kann, giebt keineswegs einen Beweis für die absolute Richtigkeit jener Betrachtungsweise oder der Ansichten, die bei der Voraussagung leiteten, ab. Auch bei der schiefsten Betrachtung einer Gruppe von Gegenständen lässt sich Etwas auf der Ordnung und den gegenseitigen Beziehungen derselben Beruhendes sehen, und Lücken in dem Vorhandenen oder Richtungen, nach welchen sich Neues an das schon Vorhandene anschliessen lässt, sind wahrnehmbar; die Wahrnehmung von Beziehungen, die Ausfüllung von Lücken und die experimentale Constatirung der theoretisch vorhergesehenen Thatsachen giebt keineswegs einen Beweis dafür ab, dass die angewendete Betrachtung oder der aufgestellte theoretische Ausdruck der allein richtige sei. Den Ansprüchen gegenüber, welche auf solchen Grund hin einzelne Theorien so oft für ihre ausschliessliche Richtigkeit geltend zu machen suchten, mag die Erinnerung an eine theoretisch vorhergesehene und durch theoretische Ansichten herbeigeführte Entdeckung am Platze sein, welcher kaum eine der neueren an Wichtigkeit gleichkommt. Auf die Entdeckung des Sauerstoffgases wurde (gleichzeitig mit Priestley, welcher es empirisch forschend entdeckte) Scheele durch seine Ansichten über die rationelle Constitution einzelner Substanzen geführt. Die Wärme, welche bei der raschen oder langsamen Verbren-

nung frei wird, hielt er für eine Verbindung von dem in allen brennbaren Körpern angenommenen Phlogiston mit dem bei Verbrennungsvorgängen anscheinend verschwindenden Theil der atmosphärischen Luft; er sah voraus, dass, wenn er auf die Wärme einen Körper einwirken lasse, welcher selbst energisch als Verbrennungsmittel wirken kann (nach der damaligen Ansicht: grosse Verwandtschaft zum Phlogiston hat), er durch Bindung des Phlogistons der Wärme an einen solchen Körper, also durch Zersetzung der Wärme, den anderen in derselben angenommenen Bestandtheil, d. h. den die Verbrennung unterhaltenden luftförmigen Körper aus der Atmosphäre, reiner erhalten müsse, und als er Wärme auf höchst concentrirte Salpetersäure oder auf Braunstein einwirken liess, erhielt er in der That das jetzt als Sauerstoff benannte Gas, seiner Ansicht nach als einen aus der Wärme abgeschiedenen Bestandtheil. Darin, dass Scheele wirklich, seinen theoretischen Voraussetzungen gemäss, das Sauerstoffgas isolirte, lag kein Beweis für die Richtigkeit seiner Theorie; dass die Wärme aus Phlogiston und Feuerluft (Sauerstoff) bestehe, dass der bei Einwirkung der Wärme auf möglichst concentrirte Salpetersäure entstehende röthliche Dampf phlogistisirte (mit Phlogiston verbundene) Salpetersäure und dass der Glührückstand des Braunsteins phlogistisirter Braunstein sei, wurde nicht mehr geglaubt, sobald die Berücksichtigung eines anderen Umstandes (noch dazu einer bis dahin nicht einmal als eine chemische, sondern als eine physikalische betrachteten Eigenschaft): des Gewichts der Körper vor und nach ihren chemischen Veränderungen, zur Geltung gekommen war.

Inhaltsverzeichniss.

Berichtigungen.

Seite 94, Zeile 7 von unten lies: „Schwingungszahlen“ statt „Schwingungszeiten“.
„ 421, „ 21 von unten lies: „1 Millimeter Dicke“ statt „3,75 Millimeter Dicke“.